



HAL
open science

Modélisation des coefficients de transport thermoélectriques des alliages métalliques multicomposants

Maximilien Saint-Cricq

► **To cite this version:**

Maximilien Saint-Cricq. Modélisation des coefficients de transport thermoélectriques des alliages métalliques multicomposants. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALY049 . tel-03225464

HAL Id: tel-03225464

<https://theses.hal.science/tel-03225464>

Submitted on 12 May 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Maximilien SAINT-CRICQ

Thèse dirigée par **Natalio MINGO, Dr, CEA-LITEN**, et
co-encadrée par **Ambroise VAN ROEKEGHEM, Dr, CEA-LITEN**

préparée au sein du **Laboratoire d'Innovation pour les Technologies
des Énergies nouvelles et les Nanomatériaux (CEA-LITEN)**

dans l'École Doctorale de Physique de Grenoble

Modélisation des coefficients de transport thermoélectriques des alliages métalliques multicomposants

Thèse soutenue publiquement le **18 décembre 2020**,
devant le jury composé de :

M. Noël JAKSE

Professeur, Grenoble INP, Président

M. Philippe JUND

Professeur, Université de Montpellier, Rapporteur

M. Bertrand LENOIR

Professeur, Université de Lorraine, Rapporteur

Mme Silke BIERMANN

Professeure, École Polytechnique, Examinatrice

M. Jesús Carrete Montaña

Senior Scientist, Technische Universität Wien, Examineur

M. Thierry WAECKERLE

Docteur-Ingénieur, Aperam Alloys Imphy, Examineur



Remerciements

Nous y voilà. Il est l'heure des remerciements, autour de cette thèse démarrée en 2017 en sortie d'école d'ingénieur et terminée en 2020 dans un environnement bouleversé par le Covid-19. Un certain nombre de personnes ont contribué, de près ou de loin, à faire en sorte que ce travail aboutisse ou m'ont simplement encouragé lors de ma soutenance : je voudrais les remercier.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse **Natalio Mingo** et mon co-encadrant de thèse **Ambroise Van Roekeghem**. Merci de m'avoir fait confiance pour cette aventure et de m'avoir enseigné un bon nombre de qualités et méthodes essentielles au travail de recherche. Quand je regarde tout le chemin parcouru depuis mon stage de fin d'étude (déjà dans votre équipe), je ne peux que vous dire merci. Si j'ai pu rencontrer des difficultés scientifiques pendant cette thèse, je ne pense pas que j'aurais pu trouver de meilleur encadrement. Vous avez su parfaitement doser cadre et liberté pour me mettre dans les meilleures conditions possibles. Merci en outre pour tous les moments partagés en dehors du travail, notamment en voiture pour les trajets jusqu'à Nevers, au restaurant ou autour d'une bière avec le reste de l'équipe !

Merci ensuite à **Thierry Waeckerle**, **Alain Demier** et toute l'équipe d'APERAM qui ont été à l'origine de ces travaux et qui ont pris part à cette thèse. Merci pour tous nos échanges enrichissants et pour votre accueil à Imphy comme à Épône.

Merci aux membres du jury pour avoir accepté de porter leur regard sur ces travaux. Merci à **Noël Jakse** d'avoir accepté d'en être le président. Merci à **Philippe Jund** et **Bertrand Lenoir** d'avoir rédigé des rapports précis et éclairants sur mon manuscrit. Merci enfin à **Silke Biermann**, **Jesús Carrete Montaña** et **Thierry Waeckerle** d'avoir accepté d'être examinateurs au sein de ce jury.

Merci à **Jesús Carrete Montaña** et **Pascal Pochet** d'avoir accepté de prendre part à mon comité de suivi de thèse. Vos recommandations m'ont permis de progresser chaque année dans la bonne direction.

Merci à toute l'équipe du Laboratoire Modélisation et Matériaux pour la Métallurgie (L3M) du LITEN pour toute l'aide que vous avez pu m'apporter ainsi que pour ces moments sympathiques partagés autour d'un repas ou d'un café. Merci en particulier aux membre et ex-membres de l'équipe de

Théorie (**Nebil, Jesús, Ankita, Fleur, Bjorn, Vijay, Anton, Suzy, Mauro...**) pour tous vos précieux conseils et tous nos bons moments quotidiens. Merci également à **Christelle Navone** pour tous tes enseignements sur la ZEM-3!

Merci à tous les camarades thésards et post-doc que j'ai pu croiser pendant ces trois ans au CEA (**Charlotte, Akash, Pierre, Claudia, Florian, Marie...**) pour tous ces moments d'évasions qu'on a pu partager! Merci aux thésards et post-doc de l'École d'été PISACMS 2017 (**Loay, Yuri, Mariam, Anshuman, Giulia, Angelo, Spiros, Rinu, Ibrahim...**) pour cette formidable semaine parisienne!

Merci aux amis grenoblois de Phelma (**Benz, Clem, Coco, Matthieu, Pascal, Steph, Thibaud, Keteb, Raf, Mathieu...**) et de la filière Ingé (vous êtes trop nombreux-ses!) d'avoir toujours été là et d'avoir même accepté de suivre ma soutenance. Merci aussi aux nouveaux collègues de chez ST qui m'ont rencontré pendant mes derniers mois de rédaction et qui ont aussi voulu assister à ma soutenance (quelle idée!).

Merci aux amis d'enfance (**Antoine, Barbara, Laurine...**) d'être encore là malgré ce qui a pu nous éloigner et d'avoir aussi essayé de suivre ma soutenance (finalement, « merci le covid » pour la visio...).

Merci à la famille, évidemment, pour votre soutien et bien plus encore. Merci d'avoir suivi, quand vous le pouviez, ma soutenance malgré la distance.

Enfin, merci **Mélanie** pour toute ton aide, déjà depuis la fin de mon école d'ingé. Merci d'avoir tenu le coup quand le stress me rendait fatiguant et merci de m'avoir encouragé quand j'en avais besoin. Tu vas pouvoir souffler maintenant!

Résumé

Cette thèse est un travail autour de la problématique de la prédiction des coefficients thermoélectriques dans les alliages métalliques multicomposants, qui est né d'un besoin d'un acteur industriel de la métallurgie : l'entreprise APERAM. Ces travaux de recherche reposent sur deux grandes approches.

La première est une étude, par les calculs *ab initio*, d'un alliage binaire de métaux de transition : le palladium-argent. Différentes méthodes sont utilisées pour chercher à prédire le comportement du coefficient de Seebeck en fonction de la composition de l'alliage et deux résultats principaux sont mis avant. Premièrement, les calculs montrent que l'aire de la surface de Fermi du système joue un rôle déterminant dans le signe et l'allure qualitative du pouvoir thermoélectrique, ce qui ne semblait pas évident lorsque Sir Nevill Francis Mott a rédigé sa *Théorie sur les Propriétés des Métaux et des Alliages* en 1936. Ce modèle de référence, établi à l'époque par Mott sans pouvoir bénéficier de l'atout des calculs numériques qui sont accessibles aujourd'hui, considérait en effet que le coefficient de Seebeck des métaux de transition pouvait être expliqué essentiellement en étudiant les transitions des électrons *s* vers les états *d* (appelées *transitions s-d*). Deuxièmement, la méthode quantique de Kubo-Greenwood s'est montrée être la plus efficace pour prédire le coefficient de Seebeck et mériterait d'être renforcée par la prise en compte des interactions électron-phonon négligées dans cette thèse.

La seconde approche de ces travaux de recherche utilise une méthode semi-expérimentale pour décrire l'évolution du pouvoir thermoélectrique d'alliages multicomposants constitués d'une dizaine d'éléments, dont des impuretés. Des mesures expérimentales ont permis d'appliquer la relation de Gorter-Nordheim et de mettre en évidence le poids de chaque constituant vis-à-vis de la variation du coefficient de Seebeck. Cette méthode permet de prendre en compte l'influence des impuretés et, déjà, de savoir quels éléments surveiller en priorité pour mieux contrôler le pouvoir thermoélectrique d'un alliage lors de son procédé de production industrielle.

Abstract

This thesis describes a work on the issue of the prediction of the thermoelectric coefficients in the multicomponent metallic alloys. This was originally the need of a company from the metallurgy industry : APERAM. These research efforts are based on two major approaches.

The first one is a study, with *ab initio* calculations, of a binary alloy of transition metals : the palladium-silver. Different methods are used to try to predict the behavior of the Seebeck coefficient depending on the composition of the alloy and two main results are put forward. First of all, the calculations show that the area of the Fermi surface of the system plays a crucial role in the sign and the qualitative shape of the thermopower, which was not obvious when Sir Nevill Francis Mott wrote his *Theory of the Properties of Metals and Alloys* in 1936. This reference model, set at the time by Mott without having access to the numerical calculations that exist today, was indeed considering that the Seebeck coefficient of the transition metals could be explained by studying the transitions of the *s* electrons to the *d* states (called *s-d transitions*). Secondly, the Kubo-Greenwood quantum method proved to be the most efficient one to predict the Seebeck coefficient. This method could be improved by taking into account the electron-phonon interactions, which is not the case in the present work.

The second approach in this thesis uses a semi-experimental method to describe the evolution of the thermopower of multicomponent alloys which contain ten elements, including impurities. Experimental measurements were used to take into account the influence of these impurities and to know which elements to monitor in priority in order to better control the thermopower of an alloy during its industrial production process.

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	4
Abstract	5
Acronymes	10
Nomenclature	11
Liste des figures	13
I Cadre théorique	19
1 Le transport électronique dans les métaux	21
1.1 Le formalisme de Boltzmann	21
1.1.1 La fonction de distribution des électrons dans un métal : rappels théoriques	21
1.1.2 L'équation de Boltzmann	23
1.1.3 L'approximation du temps de relaxation	24
1.1.4 Un premier coefficient de transport : la conductivité électrique	25
1.1.5 Un deuxième coefficient de transport : la conductivité thermique	27
1.2 Les coefficients phénoménologiques d'Onsager	27
1.3 L'effet Seebeck	29

1.3.1	Exprimer le pouvoir thermoélectrique : la formule de Mott	29
1.3.2	Exprimer le pouvoir thermoélectrique : la formule de Ziman	30
1.3.3	Exprimer le pouvoir thermoélectrique : la relation de Gorter-Nordheim . . .	33
1.3.4	Exprimer le pouvoir thermoélectrique : la formule de Kubo-Greenwood . .	35
Conclusion du chapitre		39
	Références	40
2	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : une approche <i>ab initio</i>	42
2.1	Le problème à N corps	42
2.2	L'approximation de Born-Oppenheimer	44
2.3	L'approximation Hartree-Fock	44
2.4	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	46
2.4.1	Le principe variationnel	46
2.4.2	Le premier théorème	46
2.4.3	Le second théorème	47
2.5	Les équations de Kohn-Sham	47
2.6	L'approximation de la densité locale (LDA)	49
2.7	La méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)	50
2.7.1	L'approximation du potentiel cohérent (CPA)	51
2.8	Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité au calcul des coefficients thermoélectriques : détails pratiques	51
2.8.1	Calcul par le formalisme de Boltzmann	52
2.8.2	Calcul par le formalisme de Kubo-Greenwood	56

Conclusion du chapitre	58
Références	59
II Prédiction du pouvoir thermoélectrique	62
3 Calculer le pouvoir thermoélectrique de l'alliage $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$	64
3.1 Historique du problème dans les alliages métalliques de transition	65
3.2 L'hypothèse de la solution solide désordonnée	70
3.3 Le modèle des bandes rigides dans l'approximation du temps de relaxation constant : un bon moyen de comprendre la forme de la courbe	71
3.4 La formule de Kelvin : une première approximation	75
3.4.1 Présentation de la méthode	75
3.4.2 Présentation des résultats	81
3.4.3 Analyse de la formule de Kelvin	81
3.5 La formule de Mott dans l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA) : des premiers résultats convaincants	84
3.5.1 Présentation de la méthode	84
3.5.2 Présentation des résultats	85
3.6 La formule de Mott dans l'approximation du libre parcours moyen constant (CMFP) : une description insuffisante	88
3.6.1 Présentation de la méthode	88
3.6.2 Présentation des résultats	90
3.7 La formule de Kubo-Greenwood : la meilleure approximation	92
3.7.1 Avant-propos : la méthode KKR-CPA avec le code FPLO	92
3.7.2 Présentation de la méthode finalement utilisée	93

3.7.3	Présentation des résultats	94
3.8	La densité d'états électroniques de l'alliage $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ et le rôle de son orbitale d . . .	95
3.9	Directions futures	98
3.9.1	Extraction du temps de vie des électrons	98
3.9.2	Discussion sur la validité du modèle de Mott	101
Conclusion du chapitre		104
	Références	105
4	Les alliages de base nickel dans la métallurgie	107
4.1	Les thermocouples	107
4.1.1	Le fonctionnement des thermocouples	108
4.1.2	Les différentes classes de thermocouples	109
4.2	Prédire le pouvoir thermoélectrique : l'approche de Gorter-Nordheim	111
4.2.1	Le dispositif de mesure	112
4.2.2	Application de la relation de Gorter-Nordheim	113
4.2.3	Axes d'amélioration de la méthode de Gorter-Nordheim	118
Conclusion du chapitre		120
	Références	121

Acronymes

ATAT	<i>Alloy Theoretic Automated Toolkit</i>
CMFP	Approximation du temps de vie constant <i>Constant Mean Free Path approximation</i>
CPA	Approximation du potentiel cohérent <i>Coherent potential approximation</i>
CRTA	Approximation du temps de relaxation constant <i>Constant relaxation time approximation)</i>
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité <i>Density functional theory</i>
DOS	Densité d'états <i>Density of states</i>
FEM	Force électromotrice
FPLO	<i>Full-Potential Local-Orbital minimum-basis code</i>
KKR	Korringa–Kohn–Rostoker
LDA	Approximation de la densité locale <i>Local density approximation</i>
PAW	Ondes augmentées par projecteurs <i>Projector augmented waves</i>
SQS	Structure spéciale quasi-aléatoire <i>Special quasi-random structure</i>
VASP	<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>

Nomenclature

A	Aire de la surface de Fermi
B	Champ magnétique
c_i	Concentration atomique de l'élément i
e	Charge élémentaire ($1.602176634 \times 10^{-19}$ C)
E	Vecteur champ électrique
\mathbf{E}_χ	Vecteur champ électrochimique
E_F	Energie de Fermi
\mathcal{E}	Energie
F	Vecteur force
f_{FD}	Distribution de Fermi-Dirac
f_{MB}	Distribution de Maxwell-Boltzmann
G	Fonction de Green
g	Fonction de distribution hors équilibre
H, \hat{H}	Hamiltonien
\hbar	Constante de Planck réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054571818 \times 10^{-34}$ J.s)
Im	Opérateur partie imaginaire
J	Vecteur flux
\mathbf{j}^e	Vecteur densité de courant électrique locale
\mathbf{j}^a	Vecteur densité de courant thermique locale
k	Vecteur d'onde

$\dot{\mathbf{k}}$	Dérivée du vecteur d'onde
k_B	Constante de Boltzmann
L^{ij}	Coefficients phénoménologiques d'Onsager
m	Masse d'une particule
m^*	Masse effective d'une particule
n	Indice de bande
n_e, D	Densité d'états électroniques
$O()$	Grand O de Landau (relation de domination asymptotique)
\mathbf{r}	Vecteur position
$\dot{\mathbf{r}}$	Dérivée du vecteur position
r_i	Résistivité électrique caractéristique de l'élément i
S	Pouvoir thermoélectrique (ou coefficient de Seebeck)
s_i	Pouvoir thermoélectrique (ou coefficient de Seebeck) caractéristique de l'élément i
T	Température
\hat{T}	Opérateur énergie
Tr	Opérateur trace
t	Variable de temps scalaire
U	Potentiel périodique
V	Potentiel
\mathbf{v}	Vecteur vitesse
\mathbf{X}	Force thermodynamique généralisée
Z_i	Numéro atomique de l'élément i
$\delta()$	Distribution de Dirac
ε	Variable d'énergie scalaire
$\boldsymbol{\kappa}$	Tenseur de conductivité thermique
λ, Λ	Libre parcours moyen

μ	Potentiel électrochimique
$\boldsymbol{\rho}$	Vecteur résistivité électrique
ρ	Densité locale d'électrons
$\boldsymbol{\sigma}$	Tenseur de conductivité électrique en courant continu
$\boldsymbol{\sigma}(\varepsilon)$	Fonction de transport
$\boldsymbol{\sigma}_{zz}(\varepsilon)$	Composante transversale de la fonction de transport
τ	Temps caractéristique, temps de relaxation, temps de vie
φ	Orbitale électronique
ψ	Fonction d'onde
Ω	Volume de la maille
\int_{ZB}	Intégrale sur la première Zone de Brillouin
∇	Opérateur gradient
∇^2	Opérateur Laplacien
\otimes	Produit tensoriel

Table des figures

1.1	<i>Surfaces de Fermi d'une structure cubique face centrée selon le modèle des liaisons fortes [Christian Gruber, 2008]</i>	32
2.1	<i>Supercellule de l'alliage binaire A_xB_{1-x} associée aux variables de spin</i>	53
2.2	<i>Quelques figures particulières (paires d'atomes en marron et triplés d'atomes en bleu et orange) dans la supercellule de l'alliage A_xB_{1-x}</i>	53
3.1	<i>Densités d'états des bandes s et d du nickel et du cuivre, les zones grisées correspondant aux états occupés [Mott, 1935]</i>	65
3.2	<i>Pouvoir thermoélectrique observé des alliages Pd_xAu_{1-x} à 273 K [Mott, 1936]</i>	66
3.3	<i>Densités d'états des bandes s (bande de conductibilité) et d du nickel, les zones grisées correspondant aux états occupés, E_M est l'énergie de Fermi [Friedel, J., 1958]</i>	67
3.4	<i>Fonction spectrale de l'alliage $Pd_{0,8}Ag_{0,2}$ au niveau de Fermi dans le plan $\Gamma XWKWX$ [Pindor et al., 1980]</i>	68
3.5	<i>Diagramme de phase de l'alliage de palladium-argent expérimental (carrés blancs) et calculé (lignes noires) à pression atmosphérique [Karakaya, 1988]</i>	70
3.6	<i>Coefficient de Seebeck en fonction des électrons ajoutés à la maille de l'argent pur (en haut) et du palladium pur (en bas) à 1000 K</i>	72
3.7	<i>Pouvoir thermoélectrique de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium, dans le modèle des bandes rigides et expérimentalement, à 1000 K</i>	73
3.8	<i>Surfaces de Fermi du palladium (en haut) et de l'argent (en bas) suivant le modèle des bandes rigides</i>	74

3.9	<i>Illustration d'une structure spéciale quasi-aléatoire de l'alliage $Pd_{0,2}Ag_{0,8}$ avec 60 atomes par maille</i>	77
3.10	<i>Densité d'états de l'alliage $Pd_{0,6}Ag_{0,4}$: valeurs expérimentales (spectrométrie photo-électronique X [Hüfner et al., 1973]) en noir, calculs avec VASP en rouge</i>	77
3.11	<i>Densité d'états de l'alliage $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$: valeurs expérimentales (spectrométrie photo-électronique X [Hüfner et al., 1973]) en noir, calculs avec VASP en rouge</i>	78
3.12	<i>Densité d'états de l'alliage $Pd_{0,3}Ag_{0,7}$: valeurs expérimentales (spectrométrie photo-électronique X [Hüfner et al., 1973]) en noir, calculs avec VASP en rouge</i>	78
3.13	<i>Densité d'états de l'alliage $Pd_{0,2}Ag_{0,8}$ en bleu avec un filtre de Savitzky-Golay (en vert) et différents filtres gaussiens (en nuances de rouge). La figure du bas est un grossissement de celle du haut.</i>	80
3.14	<i>Pouvoir thermoélectrique de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium avec la formule de Kelvin</i>	81
3.15	<i>Fonction de transport et densité d'états de l'alliage $Pd_{0,2}Ag_{0,8}$</i>	82
3.16	<i>Fonction de transport et densité d'états de l'alliage $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$</i>	83
3.17	<i>Pouvoir thermoélectrique de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium, dans l'approximation du temps de relaxation constant, avec différents échantillonnages de la zone de Brillouin</i>	85
3.18	<i>Pouvoir thermoélectrique de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium, dans l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA) et selon les valeurs expérimentales de Taylor et Coles et de Guénault, à 273 K</i>	86
3.19	<i>Pouvoir thermoélectrique de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium, expérimentalement et dans l'approximation du temps de relaxation constant, à 273 K et à 1000 K</i>	87
3.20	<i>Structure de bande du palladium pur avec les caractères orbitales</i>	89
3.21	<i>Fonction spectrale de l'alliage $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$</i>	90
3.22	<i>Pouvoir thermoélectrique de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium dans l'approximation du libre parcours moyen constant (CMFP) et selon les valeurs expérimentales de Taylor et Coles et de Guénault, à 273 K</i>	91

3.23	<i>Maillage généré dans la zone de Brillouin</i>	92
3.24	<i>Pouvoir thermoélectrique de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium avec la formule de Kubo-Greenwood, à 273 K</i>	94
3.25	<i>Différences entre les pouvoirs thermoélectriques calculés et mesurés de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium, à 273 K</i>	95
3.26	<i>Densité d'états totale (en noir) et orbitales s et d de l'alliage Pd_xAg_{1-x} pour 20% de palladium</i>	96
3.27	<i>Densité d'états totale (en noir) et orbitales s et d de l'alliage Pd_xAg_{1-x} pour 80% de palladium</i>	97
3.28	<i>Densité d'états de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium</i>	98
3.29	<i>Diagramme de bandes (FPLO) de l'alliage $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$</i>	99
3.30	<i>Diagramme de bandes (FPLO) de l'alliage $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$</i>	100
4.1	<i>Jonctions des matériaux A et B soumises à deux températures T_1 et T_2 différentes . . .</i>	108
4.2	<i>Circuit ouvert avec jonction des matériaux A et B soumises à deux températures T_1 et T_2 différentes</i>	108
4.3	<i>Thermocouple constitué des matériaux A et B reliés par des jonctions de température T_1 et T_2</i>	109
4.4	<i>Forces électromotrices des thermocouples de type E, J, K, N, R, S, T, B en fonction de la température mesurée [Engineering ToolBox, 2003]</i>	111
4.5	<i>Représentation schématique de l'appareil de mesure de coefficients thermoélectriques : la ZEM-3 [Advance Riko, 2020]</i>	112
4.6	<i>Coefficient de Seebeck calculé avec la loi de Gorter-Nordheim par rapport au coefficient de Seebeck mesuré, à 300 K</i>	117
4.7	<i>Variations de compositions pour augmenter le coefficient de Seebeck de 10 %</i>	118
4.8	<i>Variations de la résistivité électrique des alliages de palladium-argent en fonction de la température [Ho et al., 1983]</i>	119

Introduction générale

Ce travail de thèse a été réalisé suite à un besoin d'un acteur industriel du secteur de la sidérurgie, l'entreprise APERAM. Spécialisée dans l'acier inoxydable, l'acier électrique et les aciers spéciaux, elle mène une activité de recherche intense notamment dans le domaine des alliages métalliques. Son intérêt est grand à l'égard de l'impact de la composition des alliages sur leurs performances thermoélectriques car les domaines d'application sont nombreux : aérospatial, automobile, énergie (pétrole, gaz) ou électroménager. C'est dans ce cadre que la collaboration entre cette société et le laboratoire *Modélisation Matériaux pour la Métallurgie* du CEA-LITEN a pu être lancée, donnant lieu à la mise en place de cette thèse.

Le but de cette collaboration est de chercher à comprendre la physique sous-jacente aux variations des coefficients thermoélectriques qui apparaissent quand la composition d'un alliage métallique est modifiée. Les alliages considérés sont multicomposants, c'est-à-dire constitués d'un alliage binaire en présence d'une multitude d'impuretés. La réponse à cette question pourra permettre à APERAM de guider ses opérations industrielles pendant l'élaboration de ses alliages afin d'en contrôler le pouvoir thermoélectrique (par exemple par l'ajout de certains éléments particuliers), voire d'imaginer de nouveaux alliages présentant de meilleures performances thermoélectriques.

La recherche sur la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique des solutions solides métalliques a été très active dans les années 50 et 60. La majorité des avancées théoriques de la physique de ces systèmes date de cette époque et a été en partie développée par des scientifiques emblématiques tels que Friedel, Nordheim, Mott ou Kondo [Ziman, 1960]. Les méthodes numériques ont commencé à se développer dès la fin des années 80 et pendant les années 90, grâce à l'augmentation de la puissance informatique.

La première approximation faite dans ce travail de thèse sera de considérer que les alliages traités sont purement désordonnés. Ils sont de base nickel-chrome et les autres éléments sont en quantité tellement inférieures au pourcentage atomique de nickel et de chrome qu'ils sont considérés comme des impuretés qui n'influencent pas sur la structure cristallographique de l'alliage. On a en effet environ 85 % de nickel et 15 % de chrome contre des quantités d'impuretés allant de 0.2 % à 1.85 %, soit une différence de 1 à 2 ordres de grandeur.

De plus, les composants des alliages étudiés appartiennent à la famille des *métaux de transition* ce qui implique un comportement physique particulier. Contrairement aux métaux alcalins ou aux métaux nobles pour lesquels, respectivement, les couches *d* sont vides ou complètement remplies, les métaux de transition possèdent en effet une couche *d* partiellement remplie et voient donc leurs propriétés de transport dominées par les électrons de cette couche *d*. Ce remplissage partiel peut induire des propriétés magnétiques pour certains métaux qu'il faudra prendre en compte dans les simulations numériques, ce qui complique la tâche et augmente le temps de calcul : il est par exemple au moins doublé si l'on prend en compte le spin.

Différentes approches ont été menées dans ce travail de thèse. La première a été d'utiliser les résultats d'une campagne de mesures expérimentales effectuées conjointement dans les laboratoires d'APERAM et du CEA et de mettre en place une méthode de prédiction des coefficients thermoélectriques basée sur la relation classique de Gorter-Nordheim. Cette méthode, qui utilise des mesures expérimentales, ne permet cependant pas de comprendre les processus physiques responsables des évolutions des performances thermoélectriques des alliages.

Le seconde approche a été d'utiliser les méthodes « premiers principes », également appelées *ab initio*, qui sont quant à elles basées exclusivement sur les lois fondamentales de la physique de la matière condensée, sans recourir à des ajustements empiriques. Ces méthodes permettent donc de comprendre la physique qui entre en jeu dans les phénomènes qui nous intéressent - les variations incompressibles des coefficients thermoélectriques - à travers les lois et approximations considérées.

Première partie

Cadre théorique

Cette première partie décrit le cadre théorique dans lequel s'est déroulé ce travail de thèse. Elle introduit les notions et les formalismes essentiels à l'interprétation des résultats présentés en seconde partie.

Le premier chapitre rappelle les théories mises au point pour décrire les propriétés de transport des métaux et des alliages métalliques. Les approches classique, semi-classique et quantique sont successivement abordées à travers différents modèles descriptifs et différentes approximations.

Le deuxième chapitre présente la *théorie de la fonctionnelle de la densité* et quelques-unes de ses approximations qui ont été utilisées dans cette thèse, puis il détaille les deux formalismes utilisés pour le calcul des coefficients thermoélectriques : celui de Boltzmann et celui de Kubo-Greenwood.

Chapitre 1

Le transport électronique dans les métaux

Les propriétés de transport d'un métal découlent de l'étude de la diffusion des particules qui transportent l'énergie (thermique ou électrique) au sein du métal. Elles sont généralement obtenues avec la résolution d'une *équation de transport* dépendant directement de la distribution des particules qui constituent le système considéré, qui permet d'en extraire les conductivités thermique et électrique. L'expression de cette équation de transport dépendra du cadre dans lequel on se place pour résoudre le problème ainsi que des approximations introduites.

Si le système est considéré d'un point de vue classique ou semi-classique il est courant d'utiliser le formalisme de Boltzmann. Dans une approche fondamentalement quantique il est possible d'utiliser le formalisme de Kubo-Greenwood.

1.1 Le formalisme de Boltzmann

1.1.1 La fonction de distribution des électrons dans un métal : rappels théoriques

Avant de parler du formalisme de Boltzmann il est préférable d'introduire la notion de *fonction de distribution* des porteurs de charge et de rappeler brièvement quelle est son origine. Sa place est en effet centrale dans l'équation de Boltzmann.

Le modèle de Drude [Drude, 1900, Ashcroft and Mermin, 1976] est une théorie de la conduction métallique qui repose sur une approche classique des phénomènes, avec des approximations simples : elle permet d'introduire une première fonction de distribution classique des porteurs de charge. Le

métal est vu comme un gaz d'électrons, ce qui permet d'appliquer la théorie cinétique des gaz et ainsi d'estimer grossièrement ses propriétés conductrices.

Cinq approximations élémentaires sont considérées dans cette théorie :

1. *l'approximation des électrons indépendants*, qui consiste à négliger les interactions électron-électron entre chaque collision,
2. *l'approximation des électrons libres*, qui consiste à négliger les interactions électron-ion entre chaque collision,
3. les collisions ont uniquement lieu entre les électrons et les ions, ce qui consiste à négliger les collisions entre électrons,
4. chaque collision a une probabilité de se produire qui vaut $1/\tau$, où τ est un temps caractéristique de collision,
5. l'équilibre thermique du gaz d'électrons est uniquement maintenu par les collisions elles-mêmes.

Dans ce cadre, comme pour un gaz classique, la distribution des vitesses des électrons à l'équilibre à la température T correspond à la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$f_{MB}(\mathbf{v}) = \varrho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m\mathbf{v}^2/2k_B T} \quad (1.1)$$

avec \mathbf{v} la vitesse de groupe des électrons, ϱ leur densité locale et m leur masse.

Le modèle de Sommerfeld [Sommerfeld, 1928, Ashcroft and Mermin, 1976] reprend ensuite le modèle de Drude en y ajoutant le principe d'exclusion de Pauli ce qui permet d'introduire une seconde fonction de distribution, plus précise. Ainsi, la distribution des électrons à l'équilibre au sein du métal doit obéir à une nouvelle statistique basée sur ces nouvelles considérations quantiques, celle de Fermi-Dirac :

$$f_{FD}(\mathbf{v}) = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3} \frac{1}{e^{(\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 - \mu)/k_B T} + 1} \quad (1.2)$$

où μ est le potentiel chimique.

Le modèle de Bloch [Ashcroft and Mermin, 1976], enfin, est un modèle *semi-classique* qui reprend le modèle de Sommerfeld en considérant cependant que les électrons ne sont plus libres mais soumis à un potentiel périodique dû aux ions : on les appelle alors des *électrons de Bloch* (ou *ondes de Bloch* en raison de la dualité onde-corpuscule). Ce modèle repose sur la connaissance de la structure de bande du métal considéré (d'où le qualificatif *semi-classique*) qui est directement liée aux niveaux

d'énergie $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ des électrons associés aux bandes n et aux vecteurs d'onde \mathbf{k} . Il permet d'affiner encore l'expression de la fonction de distribution des porteurs de charges.

Ainsi, les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger en présence du potentiel périodique ionique seront appelés *niveaux de Bloch* et la fonction de distribution des électrons à l'équilibre suit maintenant la distribution de Fermi-Dirac suivante :

$$f_{FD}(\varepsilon_n(\mathbf{k})) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu)/k_B T} + 1} \quad (1.3)$$

Les vitesses des électrons sont quant à elles définies comme suit :

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (1.4)$$

1.1.2 L'équation de Boltzmann

Dans le formalisme de Boltzmann [Ashcroft and Mermin, 1976], les propriétés de transport d'un métal peuvent être déduites de sa structure de bande et sont les manifestations d'un phénomène hors équilibre. La fonction de distribution f_{FD} des électrons à l'équilibre devient donc une fonction de distribution hors équilibre et sera notée g . On cherche à connaître son expression à l'instant t , sachant sa valeur à l'instant $t - dt$.

Entre deux collisions ce sont les équations du mouvement semi-classiques qui déterminent le mouvement des électrons :

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (1.5)$$

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e [\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] = \mathbf{F}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (1.6)$$

où \mathbf{E} est le champ électrique, \mathbf{B} est le champ magnétique et \mathbf{F} est la force électromagnétique appliquée au système.

En ignorant les collisions entre $t - dt$ et t on obtient l'expression de l'**équation de Boltzmann** [Ashcroft and Mermin, 1976] :

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial g}{\partial t} \right)_{coll} \quad (1.7)$$

Dans cette équation, les termes de gauche sont appelés *termes de dérive* et le terme de droite *terme de collision*.

1.1.3 L'approximation du temps de relaxation

On se place toujours dans l'approximation des électrons indépendants. Les interactions électron-électron sont donc négligées et dominées par la diffusion par les impuretés (qui sont considérées comme des centres de diffusion localisés). La périodicité du réseau est conservée.

Dans l'équation de Boltzmann le terme de collision peut être exprimé dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation. Cette approximation consiste encore à considérer que chaque électron subit une collision durant un intervalle de temps dt avec une probabilité dt/τ , où τ est un temps caractéristique de collision appelé *temps de relaxation*. Dans la suite, ce temps de relaxation sera considéré comme ne dépendant que du vecteur d'onde k et de l'indice de bande n et sera noté τ .

Ce phénomène de collisions non corrélées se poursuit jusqu'à ce que le système atteigne un état d'équilibre thermodynamique local, ce qui induit les deux hypothèses suivantes.

1. La distribution des électrons après la collision est indépendante de la distribution des électrons hors équilibre avant la collision. Cette hypothèse traduit le fait que l'information qui concerne la configuration locale hors équilibre du système est détruite à chaque collision.
2. La distribution des électrons après la collision correspond à la distribution des électrons avant la collision si celle-ci est la distribution d'équilibre f_{FD} à la température locale T . Cette hypothèse signifie que, pour toute température, l'équilibre thermodynamique du système est maintenu grâce à ces collisions.

Le terme de collision de l'équation de Boltzmann (1.7) s'exprime donc comme le taux de variation de la fonction de distribution des électrons hors équilibre g autour de la distribution à l'équilibre f_{FD} , durant l'intervalle de temps τ .

$$\left(\frac{\partial g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right)_{coll} = - \frac{[g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) - f_{FD}(\mathbf{k})]}{\tau} \quad (1.8)$$

Par conséquent, l'expression de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation devient l'équation linéaire suivante.

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}} = - \frac{[g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) - f_{FD}(\mathbf{k})]}{\tau} \quad (1.9)$$

1.1.4 Un premier coefficient de transport : la conductivité électrique

En courant continu, la loi d'Ohm [Ohm, 1827] locale s'écrit :

$$\mathbf{j}^e = \sigma \mathbf{E} \quad (1.10)$$

avec \mathbf{j}^e la densité totale de courant électrique, \mathbf{E} le champ électrique et σ la conductivité électrique que l'on exprime comme ci-après.

$$\sigma = \frac{\rho e^2 \tau}{m^*} \quad (1.11)$$

avec ρ la densité électronique, e la charge élémentaire, τ le temps de relaxation et m^* la masse effective.

Dans une approche semi-classique, la densité de courant électrique \mathbf{j}^e dans une bande n peut se définir comme une intégrale sur la *Zone de Brillouin* de la vitesse de groupe $\mathbf{v}_n(\mathbf{k})$ des électrons et de leur fonction de distribution $g_n(\mathbf{k})$ comme suit.

$$\mathbf{j}^e = -e \int_{ZB} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) g_n(\mathbf{k}) \quad (1.12)$$

En reprenant l'équation de Boltzman dans l'approximation du temps de relaxation (1.9), en l'absence de champ magnétique on obtient l'équation suivante.

$$-\frac{[g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) - f_{FD}(\mathbf{k})]}{\tau} = \frac{\partial g}{\partial t} + \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \frac{\partial g}{\partial \mathbf{r}} + -e\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial g}{\partial \mathbf{k}} \quad (1.13)$$

En régime stationnaire, l'équation se réduit comme suit.

$$-\frac{[g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) - f_{FD}(\mathbf{k})]}{\tau} = -e\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_{FD}}{\partial \mathbf{k}} \quad (1.14)$$

$$\iff g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f_{FD}(\mathbf{k}) + e\tau \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_{FD}}{\partial \mathbf{k}} \quad (1.15)$$

De plus, en considérant que le champ électrique \mathbf{E} est infinitésimal, il est possible de linéariser l'équation précédente et d'obtenir l'équation suivante.

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \simeq f_{FD} \left(\mathbf{k} + e\tau \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \frac{1}{\hbar} \right) \quad (1.16)$$

Ainsi, l'expression semi-classique de la densité de courant électrique (1.12) peut aussi être approximée comme suit.

$$\mathbf{j}^e \simeq -e \int_{ZB} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left(f_{FD}(\mathbf{k}) + e\tau \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_{FD}}{\partial \mathbf{k}} \right) \quad (1.17)$$

Or le système considéré est supposé être isotrope, d'où :

$$\mathbf{v}_n(-\mathbf{k}) = -\mathbf{v}_n(\mathbf{k})$$

ce qui implique que

$$\int_{ZB} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) f_{FD}(\mathbf{k}) = 0$$

et par conséquent

$$\mathbf{j}^e \simeq -e \int_{ZB} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) e\tau \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_{FD}}{\partial \mathbf{k}}$$

Or

$$\frac{\partial f_{FD}}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \hbar \mathbf{v}_n(\mathbf{k})$$

d'où

$$\mathbf{j}^e \simeq -e^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \int_{ZB} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \tau \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_n(\mathbf{k})} \quad (1.18)$$

Dans cette approche, la conductivité $\boldsymbol{\sigma}$ est un tenseur qui est la somme des contributions de chaque bande telle que :

$$\boldsymbol{\sigma} = \sum_n \boldsymbol{\sigma}^{(n)} \quad (1.19)$$

Ainsi, en assemblant les équations 1.10 et 1.18 la conductivité électrique $\sigma^{(n)}$ prend la forme suivante.

$$\sigma^{(n)} = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \tau \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_n(\mathbf{k})} \quad (1.20)$$

1.1.5 Un deuxième coefficient de transport : la conductivité thermique

En l'absence de flux de matière, la loi de Fourier [Le Roy, 1897] locale stipule que la densité de courant thermique \mathbf{j}^q est proportionnelle au gradient de température ∇T :

$$\mathbf{j}^q = -\kappa \nabla T \quad (1.21)$$

On peut réécrire cette loi sous la forme suivante :

$$\mathbf{j}^q = \kappa T^2 \nabla (1/T) \quad (1.22)$$

Le coefficient de proportionnalité κ est la conductivité thermique et est de signe positif car le courant thermique est de sens opposé au gradient de température.

Dans une approche semi-classique, la densité de courant thermique \mathbf{j}^q dans une bande n s'exprime en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} , de la vitesse de groupe $\mathbf{v}_n(\mathbf{k})$ des électrons, de leur fonction de distribution $g_n(\mathbf{k})$, de leur énergie $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ et de l'énergie de Fermi E_F du système :

$$\mathbf{j}^q = \int_{ZB} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} [\varepsilon_n(\mathbf{k}) - E_F] \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) g_n(\mathbf{k}) \quad (1.23)$$

1.2 Les coefficients phénoménologiques d'Onsager

En recourant aux relations de réciprocity d'Onsager [Onsager, 1931a, Onsager, 1931b, Casimir, 1945], correspondant à ce qui est parfois appelé *quatrième principe de la thermodynamique*, qui lient les densités de courant thermique et électrique aux forces thermodynamiques sous la forme d'une combinaison linéaire, on peut obtenir une nouvelle expression des coefficients de transport.

De manière générale, lorsque j processus différents interagissent entre eux, ces relations donnent :

$$\mathbf{J} = \sum_j \mathbf{L}^{ij} \mathbf{X}_j \quad (1.24)$$

avec \mathbf{J} qui représente un flux, \mathbf{X}_j qui représente une force thermodynamique généralisée et \mathbf{L}^{ij} qui sont les coefficients phénoménologiques d'Onsager.

Ainsi cela donne en l'absence de champ magnétique :

$$\begin{cases} \mathbf{j}^e = \mathbf{L}^{11} \mathbf{E}_\chi + \mathbf{L}^{12} (-\nabla T) \\ \mathbf{j}^q = \mathbf{L}^{21} \mathbf{E}_\chi + \mathbf{L}^{22} (-\nabla T) \end{cases} \quad (1.25)$$

où \mathbf{E}_χ est un *champ électrochimique* résultant du champ électrique \mathbf{E} et du gradient du potentiel chimique μ tel que

$$\mathbf{E}_\chi = \mathbf{E} + \frac{\nabla \mu}{e} \quad (1.26)$$

et ∇T est le gradient thermique qui interagit avec \mathbf{E}_χ .

Les matrices \mathbf{L}^{ij} sont définies telles que

$$\begin{cases} \mathbf{L}^{11} = \mathcal{L}^{(0)} \\ \mathbf{L}^{21} = T \mathbf{L}^{12} = -\frac{1}{e} \mathcal{L}^{(1)} \\ \mathbf{L}^{22} = \frac{1}{e^2 T} \mathcal{L}^{(2)} \end{cases} \quad (1.27)$$

où la grandeur $\mathcal{L}^{(\alpha)}$ s'écrit

$$\mathcal{L}^{(\alpha)} = \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^\alpha \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) \boldsymbol{\sigma}(\varepsilon) \quad (1.28)$$

dans laquelle apparaît une *fonction de transport* $\boldsymbol{\sigma}(\varepsilon)$ définie comme

$$\boldsymbol{\sigma}(\varepsilon) = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \tau \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})) \quad (1.29)$$

Il est ensuite intéressant de réaliser un développement de Sommerfeld [Ashcroft and Mermin, 1976, Sommerfeld, 1928] des équations 1.27 autour de la valeur $\varepsilon \approx E_F$ (où E_F est l'énergie de Fermi) afin de faire apparaître directement le tenseur de conductivité électrique σ dans les équations, ce qui donne le système suivant.

$$\begin{cases} \mathbf{L}^{11} = \sigma(\varepsilon_F) = \sigma \\ \mathbf{L}^{21} = T\mathbf{L}^{12} = -\frac{\pi^2}{3e} (k_B T)^2 \frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=E_F} \\ \mathbf{L}^{22} = \frac{\pi^2}{3e^2} k_B^2 T \sigma \end{cases} \quad (1.30)$$

En prenant le cas où la densité de courant électrique est nulle et en utilisant les équations 1.25 ainsi que la loi de Fourier on obtient :

$$\kappa = \mathbf{L}^{22} - \frac{\mathbf{L}^{12}\mathbf{L}^{21}}{\mathbf{L}^{11}} = \mathbf{L}^{22} + O\left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 \quad (1.31)$$

où κ est le tenseur de conductivité thermique.

1.3 L'effet Seebeck

Dans un métal, en l'absence de courant électrique, lorsqu'un gradient thermique est créé, il y a une apparition d'un déplacement électronique dans le sens opposé au gradient thermique. Les électrons étant des particules chargées, ce déplacement de charges crée un courant électrique de sens opposé. Ainsi petit à petit les électrons s'accumulent sur une paroi de l'échantillon ce qui finit par former à un champ électrique de sens opposé au courant électrique qui a provoqué cette accumulation.

Ce champ électrique de sens opposé au gradient de température est appelé *champ thermoélectrique* et constitue l'effet Seebeck [Seebeck, 1826]. Il s'écrit comme suit :

$$\mathbf{E}_x = S\nabla T \quad (1.32)$$

où la grandeur S correspond au pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck.

1.3.1 Exprimer le pouvoir thermoélectrique : la formule de Mott

Les équations 1.25 avec les coefficients d'Onsager couplées à l'équation 1.32 permettent l'expression suivante du coefficient Seebeck :

$$S = \frac{L^{12}}{L^{11}} \quad (1.33)$$

Le développement de Sommerfeld réalisé ci-dessus, dont le résultat apparaît dans les équations 1.30, permet d'aboutir à une expression du pouvoir thermoélectrique dans l'approximation du temps de relaxation, en absence de champ magnétique. Cette expression prend le nom de **formule de Mott** [Mott and Davis, 1971] :

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{1}{e} \frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=E_F} \quad (1.34)$$

Cette formule peut aussi s'écrire sous la forme suivante :

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{1}{e} \frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=E_F} \quad (1.35)$$

1.3.2 Exprimer le pouvoir thermoélectrique : la formule de Ziman

En exprimant la fonction de transport $\sigma(\varepsilon)$ en fonction du libre parcours moyen Λ et de l'aire de la surface de Fermi \mathcal{A} telle que

$$\frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial \ln \Lambda(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial \ln \mathcal{A}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \quad (1.36)$$

On peut utiliser la formule de Mott (1.35) et en déduire une nouvelle expression du coefficient Seebeck qui porte le nom de **formule de Ziman** [Ziman, 1960] :

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{1}{e} \left(\frac{\partial \ln \Lambda(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=E_F} + \frac{\partial \ln \mathcal{A}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=E_F} \right) \quad (1.37)$$

Ainsi, on observe expérimentalement une valeur négative au coefficient Seebeck, si et seulement si l'inégalité suivante est vrai :

$$\frac{\partial \ln \Lambda(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=E_F} + \frac{\partial \ln \mathcal{A}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=E_F} > 0 \quad (1.38)$$

Or Ziman explique que plus les électrons seront énergétiques, plus ils seront difficilement diffusés et donc plus leur libre parcours moyen sera grand. Ceci implique que le premier terme de l'inégalité 1.38 soit positif :

$$\left. \frac{\partial \ln \Lambda(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} > 0 \quad (1.39)$$

Par conséquent, l'inégalité 1.38 dépend de la valeur de la dérivée logarithmique de la surface de Fermi :

$$\left. \frac{\partial \ln \mathcal{A}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} \quad (1.40)$$

Ce terme, quant à lui, dépend directement de la forme de la surface de Fermi et donc de la nature des porteurs de charge.

Ziman montre en effet que, dans le cas d'un modèle d'électron s , si l'on augmente la taille de la surface de Fermi, tant que celle-ci est contenue dans la première Zone de Brillouin, alors les porteurs sont des électrons et la dérivée logarithmique de la surface de Fermi (1.40) est positive, ce qui donne un Seebeck négatif (situation 1 dans la figure 1.1). En revanche, quand la surface de Fermi atteint les frontières de la première Zone de Brillouin, la masse effective dynamique des porteurs de charge devient négative et la dérivée logarithmique de la surface de Fermi (1.40) devient négative (situations 2 et plus dans la figure 1.1). Si l'on continue d'augmenter la surface de Fermi, le second terme de l'inégalité 1.38 va finir par compenser le premier et l'inégalité s'inversera, changeant le signe du pouvoir thermoélectrique (1.37) qui devient positif.

La figure 1.1 suivante illustre des surfaces de Fermi de différentes tailles d'une structure cubique face centrée, selon le modèle des liaisons fortes.

Tight binding, fcc

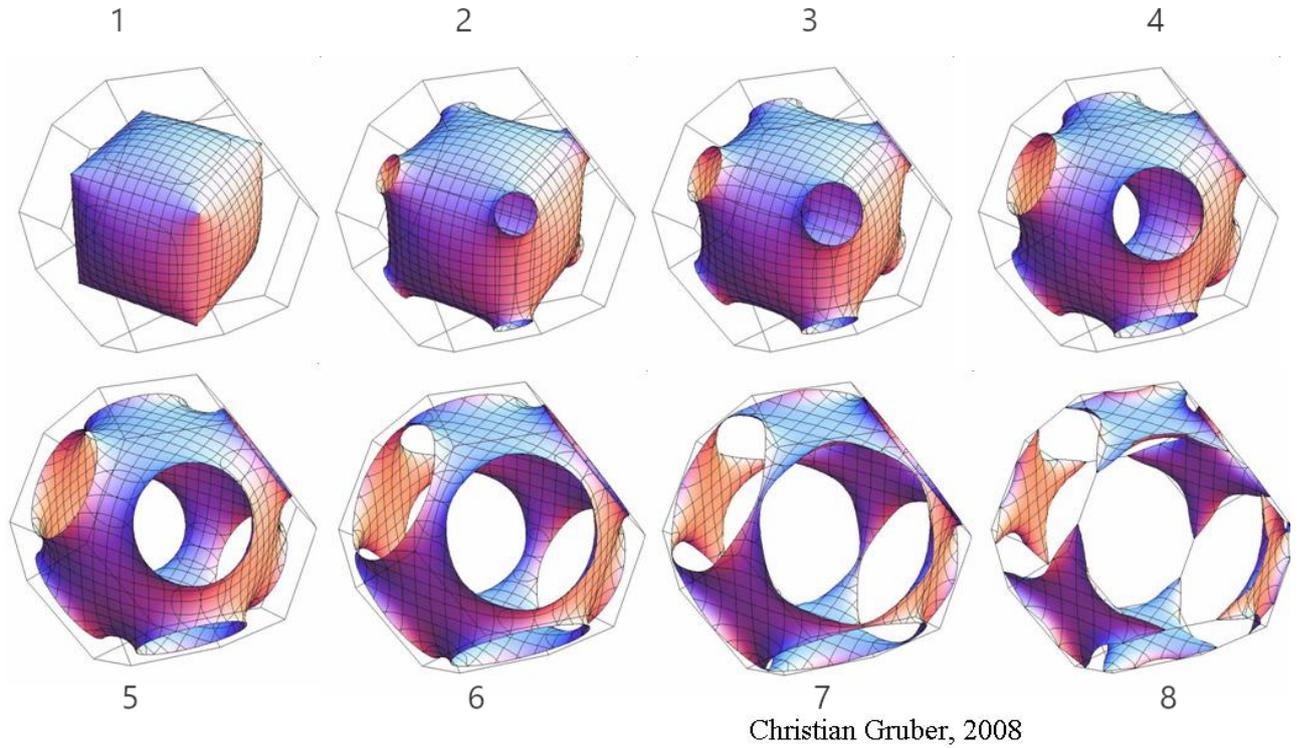


FIGURE 1.1 – Surfaces de Fermi d’une structure cubique face centrée selon le modèle des liaisons fortes [Christian Gruber, 2008]

La dérivée des vitesses des électrons (1.4) permet de visualiser ce changement de signe de la masse effective dynamique des porteurs de charge :

$$\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathbf{v}_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}^2} \quad (1.41)$$

or si

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} \quad (1.42)$$

alors

$$\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathbf{v}_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{m^*} \quad (1.43)$$

Dans le cas général, la masse effective dynamique m^* devient cependant un tenseur dépendant de plusieurs directions, indiquant que la particule pourra être plus ou moins accélérée dans des directions privilégiées.

Cette masse effective devient négative quand les particules sont ralenties, ce qui se produit lorsque l'on se rapproche des bords de la Zone de Brillouin.

1.3.3 Exprimer le pouvoir thermoélectrique : la relation de Gorter-Nordheim

Dans l'approximation du temps de relaxation la **règle de Matthiessen** [Ashcroft and Mermin, 1976, Ziman, 1960] stipule que les temps de relaxation τ_i des différentes sources de diffusion physiquement distinctes (par exemple, dans un alliage, la diffusion par l'élément de base, par les éléments d'addition ou par des impuretés) sont reliés comme ci-après.

$$\frac{1}{\tau_{total}} = \sum_{sources} \frac{1}{\tau_i} \quad (1.44)$$

Ainsi, d'après l'expression 1.11 on peut obtenir une relation entre la résistivité totale et les résistivités électriques dues aux différentes sources de diffusion.

$$\rho_{total} = \frac{m^*}{ne^2\tau_{total}} = \sum_{sources} \frac{m^*}{ne^2\tau_i} = \sum_{sources} \rho_i \quad (1.45)$$

Dans le cas d'un alliage composé d'une base et de plusieurs éléments d'addition, cette relation peut se réécrire comme il suit :

$$\rho_{total} = \rho_0 + \sum_i \rho_i \quad (1.46)$$

avec ρ_{total} la résistivité totale, ρ_0 la résistivité électrique idéale du solvant métallique pur et ρ_i les résistivités électriques des impuretés i , correspondant aux différentes sources de diffusions des électrons de conduction.

Si maintenant on pose $A = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e}$ alors la formule de Mott (1.34) peut aussi s'écrire

$$S = -\frac{A}{\sigma} \left. \frac{\partial \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (1.47)$$

ou bien

$$S = \frac{A}{\rho} \left. \frac{\partial \rho(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (1.48)$$

En appliquant ensuite la règle de Matthiessen (1.46) l'équation précédente donne :

$$S = \frac{A}{\rho} \left(\left. \frac{\partial \rho_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} + \sum_i \left. \frac{\partial \rho_i(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right) \quad (1.49)$$

$$= \frac{1}{\rho} \left(A \left. \frac{\partial \rho_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} + \sum_i A \left. \frac{\partial \rho_i(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right) \quad (1.50)$$

$$= \frac{1}{\rho} \left(\rho_0 A \left. \frac{\partial \ln \rho_0}{\partial E} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} + \sum_i \rho_i A \left. \frac{\partial \ln \rho_i}{\partial E} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} \right) \quad (1.51)$$

$$= \frac{1}{\rho} \left(\rho_0 s_0 + \sum_i \rho_i s_i \right) \quad (1.52)$$

avec s_0 le pouvoir thermoélectrique caractéristique du solvant métallique pur et s_i les pouvoirs thermoélectriques caractéristiques des impuretés i .

La formule (1.52) prend le nom de **relation de Gorter-Nordheim** [Nordheim and Gorter, 1935] et peut s'écrire sous la forme

$$S = \frac{1}{\rho} \left(\rho_0 s_0 + \sum_i c_i r_i s_i \right) \quad (1.53)$$

avec

$$\rho_i = c_i r_i$$

c_i étant la concentration de l'élément i et r_i étant la résistivité électrique caractéristique de l'élément i .

1.3.4 Exprimer le pouvoir thermoélectrique : la formule de Kubo-Greenwood

Dans le cas d'une *diffusion élastique*, c'est-à-dire lorsqu'on ne considère ni la diffusion par les vibrations du réseau, ni la diffusion électron-électron, la formule de Kubo [Kubo, 1957] peut se simplifier en une équation à une particule et aboutir à une formule qui donne la composante diagonale (notée arbitrairement comme la direction zz) de la fonction de transport $\sigma_{zz}(\varepsilon)$ en courant continu, en l'absence de champ magnétique : c'est la **formule de Kubo-Greenwood** [Greenwood, 1958, Fan et al., 2018] exprimée ci-dessous.

$$\sigma_{zz}(\varepsilon) = \frac{\pi e^2 \hbar}{\Omega} \text{Tr} [\mathbf{v}_z \delta(\varepsilon - H) \mathbf{v}_z \delta(\varepsilon - H)] \quad (1.54)$$

où \mathbf{v}_z est la vitesse de groupe des particules, H est un Hamiltonien du système et $\delta()$ et la distribution de Dirac.

Si l'on introduit les *fonctions de Green retardée* $G^R(\varepsilon)$ et *avancée* $G^A(\varepsilon)$ telles que

$$G^R(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon + i\eta + H} \quad G^A(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - i\eta + H} \quad \text{avec} \quad \eta \rightarrow 0^+ \quad (1.55)$$

alors on peut exprimer la distribution de Dirac de l'équation 1.54 en fonction de ces dernières.

$$\delta(\varepsilon - H) = \frac{i}{2\pi} [G^R(\varepsilon) - G^A(\varepsilon)] \quad (1.56)$$

Il est alors possible de réécrire la formule de Kubo-Greenwood de la manière suivante.

$$\boldsymbol{\sigma}_{zz}(\varepsilon) = \frac{\pi e^2 \hbar}{\Omega} \text{Tr} \left[\mathbf{v}_z \frac{i}{2\pi} [G^R(\varepsilon) - G^A(\varepsilon)] \mathbf{v}_z \frac{i}{2\pi} [G^R(\varepsilon) - G^A(\varepsilon)] \right] \quad (1.57)$$

$$= \frac{\pi e^2 \hbar}{\Omega} \text{Tr} \left[\frac{\mathbf{v}_z^2}{4\pi^2} [G^R(\varepsilon) - G^A(\varepsilon)] [G^R(\varepsilon) - G^A(\varepsilon)] \right] \quad (1.58)$$

$$= \frac{\pi e^2 \hbar}{\Omega} \text{Tr} \left[\frac{\mathbf{v}_z^2}{4\pi^2} [G^R(\varepsilon) G^R(\varepsilon) - G^R(\varepsilon) G^A(\varepsilon) - G^A(\varepsilon) G^R(\varepsilon) + G^A(\varepsilon) G^A(\varepsilon)] \right] \quad (1.59)$$

Or les fonctions de Green retardée et avancée commutent comme suit.

$$G^R(\varepsilon) G^A(\varepsilon) - G^A(\varepsilon) G^R(\varepsilon) = \frac{1}{(\varepsilon + i\eta + H)(\varepsilon - i\eta + H)} - \frac{1}{(\varepsilon - i\eta + H)(\varepsilon + i\eta + H)} \quad (1.60)$$

$$= \frac{1}{\varepsilon^2 + \eta^2 + H^2 + 2\varepsilon H} - \frac{1}{\varepsilon^2 + \eta^2 + H^2 + 2\varepsilon H} \quad (1.61)$$

$$= 0 \quad (1.62)$$

Donc la formule 1.59 se simplifie comme suit.

$$\boldsymbol{\sigma}_{zz}(\varepsilon) = - \frac{\pi e^2 \hbar}{\Omega} \text{Tr} \left[\frac{\mathbf{v}_z^2}{4\pi^2} (G^R(\varepsilon) G^R(\varepsilon) - 2G^R(\varepsilon) G^A(\varepsilon) + G^A(\varepsilon) G^A(\varepsilon)) \right] \quad (1.63)$$

Par ailleurs que les parties imaginaires des fonctions de Green $G^R(\varepsilon)$ et $G^A(\varepsilon)$ s'expriment de la façon suivante.

$$ImG^R(\varepsilon) = Im\left(\frac{1}{\varepsilon + i\eta + H}\right) \quad (1.64)$$

$$= Im\left(\frac{\varepsilon + H - i\eta}{(\varepsilon + H - i\eta)(\varepsilon + H + i\eta)}\right) \quad (1.65)$$

$$= Im\left(\frac{\varepsilon + H - i\eta}{(\varepsilon + H)^2 - (i\eta)^2}\right) \quad (1.66)$$

$$= Im\left(\frac{\varepsilon + H - i\eta}{(\varepsilon + H)^2 + \eta^2}\right) \quad (1.67)$$

$$= -\frac{\eta}{(\varepsilon + H)^2 + \eta^2} \quad (1.68)$$

$$ImG^A(\varepsilon) = Im\left(\frac{1}{\varepsilon - i\eta + H}\right) \quad (1.69)$$

$$= Im\left(\frac{\varepsilon + H + i\eta}{(\varepsilon + H - i\eta)(\varepsilon + H + i\eta)}\right) \quad (1.70)$$

$$= Im\left(\frac{\varepsilon + H + i\eta}{(\varepsilon + H)^2 - (i\eta)^2}\right) \quad (1.71)$$

$$= Im\left(\frac{\varepsilon + H + i\eta}{(\varepsilon + H)^2 + \eta^2}\right) \quad (1.72)$$

$$= \frac{\eta}{(\varepsilon + H)^2 + \eta^2} \quad (1.73)$$

En posant $A = \frac{\pi e^2 \hbar}{\Omega}$, il devient alors possible de réécrire l'équation 1.63 après quelques lignes de calcul :

$$\sigma_{zz}(\varepsilon) = -A \cdot Tr \left[\frac{\mathbf{v}_z^2}{4\pi^2} (G^R(\varepsilon) G^R(\varepsilon) - 2G^R(\varepsilon) G^A(\varepsilon) + G^A(\varepsilon) G^A(\varepsilon)) \right] \quad (1.74)$$

$$= -A \cdot Tr \left[\frac{\mathbf{v}_z^2}{4\pi^2} \left(\frac{1}{(\varepsilon + i\eta + H)^2} - 2 \frac{1}{(\varepsilon + i\eta + H)(\varepsilon - i\eta + H)} + \frac{1}{(\varepsilon - i\eta + H)^2} \right) \right] \quad (1.75)$$

$$= -A \cdot Tr \left[\frac{\mathbf{v}_z^2}{4\pi^2} \left(\frac{(\varepsilon + H - i\eta)^2 - 2(\varepsilon + H + i\eta)(\varepsilon + H - i\eta) + (\varepsilon + H + i\eta)^2}{(\varepsilon + H - i\eta)^2 (\varepsilon + H + i\eta)^2} \right) \right] \quad (1.76)$$

$$= -A \cdot Tr \left[\frac{\mathbf{v}_z^2}{4\pi^2} \left(\frac{(\varepsilon + H)^2 - 2i\eta(\varepsilon + H) - \eta^2 + (\varepsilon + H)^2 + 2i\eta(\varepsilon + H) - \eta^2 - 2(\varepsilon + H)^2 - 2\eta^2}{(\varepsilon + H - i\eta)^2 (\varepsilon + H + i\eta)^2} \right) \right] \quad (1.77)$$

$$= -A \cdot Tr \left[\frac{\mathbf{v}_z^2}{4\pi^2} \left(\frac{-4\eta^2}{(\varepsilon + H - i\eta)^2 (\varepsilon + H + i\eta)^2} \right) \right] \quad (1.78)$$

$$= -A \cdot Tr \left[\frac{\mathbf{v}_z^2}{\pi^2} \left(\frac{-\eta^2}{\left((\varepsilon + H)^2 + 2i\eta(\varepsilon + H) - \eta^2 \right) \left((\varepsilon + H)^2 - 2i\eta(\varepsilon + H) - \eta^2 \right)} \right) \right] \quad (1.79)$$

$$= -A \cdot Tr \left[\frac{\mathbf{v}_z^2}{\pi^2} \left(\frac{-\eta^2}{(\varepsilon + H)^4 + 2\eta^2(\varepsilon + H)^2 + \eta^4} \right) \right] \quad (1.80)$$

$$= -A \cdot Tr \left[\frac{\mathbf{v}_z^2}{\pi^2} \left(\frac{-\eta^2}{\left((\varepsilon + H)^2 + \eta^2 \right)^2} \right) \right] \quad (1.81)$$

$$= -A \cdot Tr \left[\frac{\mathbf{v}_z^2}{\pi^2} \left(\frac{-\eta}{(\varepsilon + H)^2 + \eta^2} \cdot \frac{\eta}{(\varepsilon + H)^2 + \eta^2} \right) \right] \quad (1.82)$$

$$= -A \cdot Tr \left[\frac{\mathbf{v}_z^2}{\pi^2} (ImG^R(\varepsilon) ImG^A(\varepsilon)) \right] \quad (1.83)$$

La formule de Kubo-Greenwood prend donc aussi la forme suivante.

$$\sigma_{zz}(\varepsilon) = -\frac{e^2 \hbar}{\pi \Omega} Tr \left[\mathbf{v}_z^2 ImG^R(\varepsilon) ImG^A(\varepsilon) \right] \quad (1.84)$$

Conclusion du chapitre

Le calcul des coefficients de transport est donc directement liée à l'obtention de la structure de bande du système. Le choix de la méthode pour calculer cette dernière va donc déterminer les approximations sur lesquelles reposent les valeurs des coefficients calculés.

Dans le chapitre suivant sera présentée la théorie de la fonctionnelle de la densité, une méthode qui permet justement d'obtenir des propriétés des systèmes électroniques, telles que les structures de bandes, grâce à des calculs dits « premiers principes » ou *ab initio*.

Références du chapitre

- [Ashcroft and Mermin, 1976] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*.
- [Casimir, 1945] Casimir, H. B. (1945). On Onsager's principle of microscopic reversibility. *Reviews of Modern Physics*, 17(2-3) :343–350.
- [Christian Gruber, 2008] Christian Gruber (2008). Tight binding fcc. <http://lamp.tu-graz.ac.at/~hadley/ss1/bands/tbtable/tbtable.html>. Accessed : 2020-10-15.
- [Drude, 1900] Drude, P. (1900). Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*, 306(3) :566–613.
- [Fan et al., 2018] Fan, Z., Garcia, J. H., Cummings, A. W., Barrios-Vargas, J. E., Panhans, M., Harju, A., Ortmann, F., and Roche, S. (2018). Linear Scaling Quantum Transport Methodologies.
- [Greenwood, 1958] Greenwood, D. A. (1958). The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals. *Proceedings of the Physical Society*, 71(4) :585–596.
- [Kubo, 1957] Kubo, R. (1957). Statistical–Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(6) :570–586.
- [Le Roy, 1897] Le Roy, É. (1897). Sur l'intégration des équations de la chaleur. *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, 14 :379–465.
- [Mott and Davis, 1971] Mott, N. F. and Davis, E. A. (1971). *Electronic Processes in Non–Crystalline Materials*. Oxford, clarendon edition.
- [Nordheim and Gorter, 1935] Nordheim, v. L. and Gorter, C. J. (1935). Bemerkungen über thermokraft und widerstand. *Physica*, 2(1-12) :383–390.
- [Ohm, 1827] Ohm, G. S. (1827). *Die galvanische Kette : mathematisch bearbeitet*.
- [Onsager, 1931a] Onsager, L. (1931a). Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Physical Review*, 37(4) :405–426.
- [Onsager, 1931b] Onsager, L. (1931b). Reciprocal relations in irreversible processes. II. *Physical Review*, 38(12) :2265–2279.
- [Seebeck, 1826] Seebeck, T. J. (1826). *Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur–Differenz*, volume 82.

[Sommerfeld, 1928] Sommerfeld, A. (1928). Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik. *Zeitschrift für Physik*, 47(1-2) :1–32.

[Ziman, 1960] Ziman, J. M. (1960). *Electrons and Phonons*. Oxford, clarendon edition.

Chapitre 2

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : une approche *ab initio*

On interprète un métal ou un alliage métallique comme un système à N particules (noyaux et électrons) dont on cherche à calculer l'énergie \mathcal{E}_0 de l'état fondamental. Pour ce faire il faut accéder à la fonction d'onde $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ associée à cet état, laquelle est obtenue grâce à une résolution de l'équation de Schrödinger. Néanmoins ces N corps qui évoluent au sein du métal subissent différentes interactions qui complexifient énormément le problème et rendent la résolution exacte de cette équation impossible à l'heure actuelle, elle demanderait en effet de résoudre un système d'environ 10^{23} équations. Il a donc été nécessaire de développer des approximations pour parvenir à des solutions acceptables en termes de précision et de temps de calcul.

Les méthodes *ab initio* permettent de prédire les résultats directement induits par les théories scientifiques. Ainsi, leur utilisation couplée à des comparaisons avec des résultats validés ou expérimentaux rend compte de la pertinence des modèles et des postulats considérés dans l'étude des phénomènes physiques, et en améliore la compréhension.

La *théorie de la fonctionnelle de la densité* permet de résoudre un problème à N corps par le biais de la mécanique quantique, d'accéder à des structures de bande et par conséquent de calculer des valeurs *ab initio* des coefficients de transport. C'est un outil qui utilise la résolution de l'équation de Schrödinger grâce à une méthode auto-cohérente et à quelques approximations rigoureusement choisies, sans recourir au moindre ajustement empirique.

2.1 Le problème à N corps

L'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H}\psi = \mathcal{E}\psi \quad (2.1)$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, \mathcal{E} l'énergie totale du système et ψ sa fonction d'onde.

L'hamiltonien \hat{H} représente toutes les forces qui agissent sur la fonction d'onde et peut s'exprimer en fonction de celles-ci :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.2)$$

avec \hat{T}_e et \hat{T}_n respectivement les opérateurs énergie cinétique des électrons et énergie cinétique des noyaux puis \hat{V}_{n-n} , \hat{V}_{e-n} et \hat{V}_{e-e} respectivement les opérateurs énergie potentielle d'interaction noyau-noyau, noyau-électron (attraction) et électron-électron (répulsion).

Ces opérateurs sont détaillés ci-après, où Z_i représente le numéro atomique de l'élément i .

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2m_n} \sum_j \nabla_j^2 \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{e-n} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.7)$$

L'équation de Schrödinger (2.1) est difficilement soluble voire insoluble en l'état dès qu'il y a plus de deux particules. La première approximation qui vise à simplifier le problème est donc l'*approximation de Born-Oppenheimer*.

2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [Born and Oppenheimer, 1927] consiste à considérer que les noyaux sont fixes par rapport aux électrons, en raison de la très grande différence de masse entre ces deux types de particules. Cela revient à parler de réarrangement adiabatique du système suite aux mouvements des noyaux.

L'énergie cinétique des noyaux est donc négligée devant celle des électrons et l'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau devient une constante qui disparaît des calculs si on la considère comme une nouvelle origine des énergies.

Ainsi l'équation 2.2 se simplifie :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.8)$$

La partie critique réside dans le calcul de l'opérateur \hat{V}_{e-e} , inextricable sans quelques approximations.

2.3 L'approximation Hartree-Fock

En considérant les électrons comme indépendants, rechercher des fonctions propres ψ_H de \hat{H} sous la forme de produit des orbitales $\psi_i(\mathbf{r}_i)$, comme l'avait initialement proposé Hartree [R. Hartree, 1928], telles que

$$\psi_H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.9)$$

implique la résolution de N équations de Schrödinger à une particule telles que

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{moy} \right) \psi_H = \mathcal{E}_H \psi_H \quad (2.10)$$

avec \hat{V}_{moy} l'opérateur associé au *potentiel moyen auto-cohérent* V_{moy} qui matérialise les interactions coulombiennes électron-électron tel que

$$V_{moy}(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}' \frac{\psi_H^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.11)$$

Malheureusement cela revient à violer le principe d'exclusion de Pauli [Pauli, 1940] qui stipule que la fonction d'onde multiélectronique doit changer de signe à chaque permutation des coordonnées de deux électrons : c'est une condition d'antisymétrie qu'il convient de respecter.

Dans l'**approximation de Hartree-Fock** [Slater, 1951], les interactions électron-électron sont prises en compte et on ne considère plus que la fonction d'onde s'exprime sous la forme de l'équation 2.9 mais plutôt sous la forme d'un *déterminant de Slater* :

$$\psi_{HF}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

Sous cette forme, les fonctions d'onde ψ_{HF} respectent bien la condition d'antisymétrie.

Dans ce déterminant, les fonctions $\psi_i(\mathbf{r}_i)$ sont solutions d'un système de N équations de Schrödinger à une particule, appelées *équations de Hartree-Fock* (2.13).

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{moy} - \mathcal{E}_{ch} \right) \psi_{HF} = \mathcal{E}_{HF} \psi_{HF} \quad (2.13)$$

Dans ces équations apparaît un terme d'*énergie d'échange* \mathcal{E}_{ch} qui est dû au caractère indiscernable des électrons. Ce terme correctif intervient sur le potentiel moyen V_{moy} pour prendre en compte l'effet du principe d'exclusion de Pauli sur les interactions coulombiennes électron-électron. Elle correspond à la différence qui réside entre l'énergie de Hartree-Fock \mathcal{E}_{HF} et l'énergie \mathcal{E}_0 de l'état fondamental du système, laquelle différence est dûe au fait que la répulsion coulombienne électron-électron a été surévaluée avec la méthode de Hartree. Cette énergie d'échange est donc négative :

$$\mathcal{E}_{ch} = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_{HF} < 0 \quad (2.14)$$

Les équations de Hartree-Fock sont des équations intégro-différentielles couplées qui demandent chacune une résolution avec une méthode itérative, dite *auto-cohérente*, dans laquelle chaque fonction propre calculée sera injectée de nouveau dans l'équation de Hartree-Fock jusqu'à ce que la convergence des résultats soit suffisamment acceptable.

2.4 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

2.4.1 Le principe variationnel

Une *fonctionnelle* est une application définie dans un espace vectoriel de fonctions qui à toute fonction de son ensemble de départ associe un scalaire. Ainsi l'énergie moyenne du système est donnée par la fonctionnelle \mathcal{E} appliquée à la fonction d'onde ψ :

$$\mathcal{E}[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.15)$$

Le principe variationnel indique que pour accéder à l'énergie de l'état fondamental \mathcal{E}_0 il suffit de minimiser l'énergie moyenne comme suit

$$\mathcal{E}_0 = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.16)$$

où les fonctions d'onde ψ sont normalisées, c'est-à-dire

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (2.17)$$

2.4.2 Le premier théorème

Dans un système de N particules la densité électronique $n_e(\mathbf{r})$ est définie comme

$$n_e(\mathbf{r}) = \int \dots \int |\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.18)$$

La normalisation du problème permet de simplifier la formule comme suit

$$\int n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.19)$$

Si l'on considère un potentiel extérieur local dans lequel sont plongées ces N particules, alors la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée à ce système soumis à un potentiel extérieur permet

d'obtenir une fonction d'onde de l'état fondamental (ou plusieurs dans le cas d'un état dégénéré) de laquelle il est ensuite possible d'extraire la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

En 1964 Hohenberg et Kohn [Hohenberg and Kohn, 1964] ont montré que cette méthode pouvait être inversée et qu'il suffisait donc de connaître la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$ pour calculer les propriétés de l'état fondamental du système.

Hohenberg et Kohn ont défini également un opérateur \hat{F}_{HK} qui correspond à l'hamiltonien du système sans potentiel extérieur tel que

$$\hat{F}_{HK} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} \quad (2.20)$$

Ainsi, l'énergie totale \mathcal{E} est une *fonctionnelle de la densité* qui, appliquée à la densité électronique $n_e(\mathbf{r})$, donne le scalaire

$$\mathcal{E}[n_e(\mathbf{r})] = \hat{F}_{HK}[n_e(\mathbf{r})] + \int V_{e-n}(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

2.4.3 Le second théorème

Hohenberg et Kohn ont ensuite montré que l'énergie de l'état fondamental \mathcal{E}_0 correspond de nouveau, d'après le principe variationnel, à une minimisation de la fonctionnelle de la densité à l'état fondamental qu'est l'énergie moyenne $\mathcal{E}[n_e(\mathbf{r})]$, ce qui s'exprime comme suit.

$$\mathcal{E}_0 = \min_n \{ \mathcal{E}[n_e(\mathbf{r})] \} \quad (2.22)$$

$$= \min_n \left\{ \hat{F}_{HK}[n_e(\mathbf{r})] + \int V_{e-n}(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \quad (2.23)$$

2.5 Les équations de Kohn-Sham

Afin de faciliter l'approximation de l'hamiltonien \hat{F}_{HK} , Kohn et Sham [Kohn and Sham, 1965] ont proposé de le réécrire en considérant que le système comprend en fait N_e électrons indépendants plongés dans un potentiel effectif V_{eff} qui s'exprime de la façon suivante.

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{e-n}(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

$V_{Hartree}$ représente le potentiel de Hartree (qui correspond à un potentiel d'interaction électron-électron), associé à une fonctionnelle (énergie) de Hartree $\mathcal{E}_{Hartree}$ comme suit.

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{E}_{Hartree}[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \quad (2.25)$$

$$= \int_{\mathbb{R}^3} \frac{n_e(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.26)$$

V_{xc} est le potentiel d'échange-interaction défini en fonction d'une énergie d'échange-corrélation \mathcal{E}_{xc} comme

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \quad (2.27)$$

L'opérateur \hat{F}_{HK} se réécrit de la manière suivante.

$$\hat{F}_{HK} = \hat{T}_0 + \mathcal{E}_{Hartree} + \mathcal{E}_{xc} \quad (2.28)$$

\hat{T}_0 est alors l'opérateur d'énergie cinétique pour les électrons sans interactions,

$$\hat{T}_0[n_e(\mathbf{r})] = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{T}_e[n_e(\mathbf{r})] | \psi \rangle = \langle \psi[n_e(\mathbf{r})] | \hat{T}_e[n_e(\mathbf{r})] | \psi[n_e(\mathbf{r})] \rangle \quad (2.29)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

où φ_i sont les orbitales d'un système d'électrons sans interactions.

$\mathcal{E}_{Hartree}$ est l'énergie de Hartree définie comme l'énergie de répulsion électrostatique telle que

$$\mathcal{E}_{Hartree}[n_e(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n_e(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.31)$$

et \mathcal{E}_{xc} est une *énergie d'échange-corrélation* qui reste à estimer.

Si l'on reprend les équations 2.21, 2.22 et 2.28, pour obtenir \mathcal{E}_0 il s'agit donc de trouver $n_e(\mathbf{r})$ telle que l'énergie $\mathcal{E}[n_e(\mathbf{r})]$ soit minimale. Cela revient à résoudre l'équation suivante.

$$\frac{\delta \mathcal{E} [n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} = \frac{\delta \hat{T}_0 [n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + \frac{\delta \mathcal{E}_{Hartree} [n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + \frac{\delta \mathcal{E}_{xc} [n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + \frac{\delta \hat{V}_{e-n} [n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \quad (2.32)$$

$$= \frac{\delta \hat{T}_0 [n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{e-n}(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

Les équations de Schrödinger à une particule à résoudre sont les **équations de Kohn-Sham** et se déduisent :

$$\hat{H}_{KS} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

où les orbitales φ_i sont les fonctions propres de l'hamiltonien de Kohn-Sham \hat{H}_{KS} associées aux énergies ε_i de Kohn-Sham. Cet hamiltonien s'exprime de la façon suivante.

$$\hat{H}_{KS} [n_e(\mathbf{r})] = \hat{T}_0 [n_e(\mathbf{r})] + \int V_{eff}(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

$$= \hat{T}_0 [n_e(\mathbf{r})] + \mathcal{E}_{Hartree} [n_e(\mathbf{r})] + \mathcal{E}_{xc} [n_e(\mathbf{r})] + \hat{V}_{e-n} [n_e(\mathbf{r})] \quad (2.36)$$

La densité électronique de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$ exprimée dans l'expression 2.18 peut se réécrire grâce à la théorie de Kohn-Sham :

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.37)$$

Les équations 2.24, 2.34 et 2.37 sont auto-cohérentes et nécessitent donc une résolution itérative. L'approche de Kohn-Sham a donc simplifié un problème qui demandait de trouver l'expression de la fonctionnelle $\mathcal{E} [n_e(\mathbf{r})]$ (2.21) pour en faire un nouveau problème dans lequel l'inconnue est la fonctionnelle $\mathcal{E}_{xc} [n_e(\mathbf{r})]$.

Accéder à une expression de cette énergie d'échange-corrélation demande néanmoins de nouvelles approximations.

2.6 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale développée par Kohn et Sham [Kohn and Sham, 1965] considère que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation \mathcal{E}_{xc}^{LDA} d'un système inhomogène à partir

d'une somme de quantités homogènes locales $\varepsilon_{xc,0}$ dans des portions infinitésimales. Cette approximation est donc d'autant moins valable que la densité électronique varie rapidement. Elle permet d'obtenir une valeur approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation \mathcal{E}_{xc}^{LDA} telle que

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA} = \int n_e(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc,0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.38)$$

où $\varepsilon_{xc,0}$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron, considéré comme appartenant à un gaz d'électrons homogène de densité $n_e(\mathbf{r})$

$$\varepsilon_{xc,0}(\mathbf{r}) = \varepsilon_x(\mathbf{r}) + \varepsilon_c(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

L'énergie ε_x est alors l'énergie d'échange de Dirac [Dirac, 1930]

$$\varepsilon_x(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n_e(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

et ε_c est l'énergie de corrélation qui peut être obtenue à partir d'un calcul stochastique [Ceperley and Alder, 1980].

2.7 La méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)

L'équation de Schrödinger (2.1) peut aussi être résolue en remplaçant les fonctions d'onde par des fonctions de Green G . Elle s'écrit alors de la manière suivante.

$$\left(\hat{H} - \mathcal{E} \right) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.41)$$

$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ correspond à la fonction de Green qui décrit la propagation de la particule libre de la position \mathbf{r} à la position \mathbf{r}' . Les grandeurs physiques comme la densité électronique ou l'énergie totale peuvent alors directement être déduites de cette fonction de Green.

La forme intégrale de l'équation de Schrödinger s'écrit ensuite comme suit, avec U le potentiel agissant sur le système.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (2.42)$$

2.7.1 L'approximation du potentiel cohérent (CPA)

Les alliages étudiés dans cette thèse sont considérés comme étant désordonnés. Dans un tel alliage, le potentiel dans lequel est plongé le système n'est pas périodique et les grandeurs comme la densité d'états et la fonction de Green sont calculées en faisant une moyenne sur toutes les configurations possibles. L'énergie de chaque site du système peut prendre une valeur ε_X associée à l'atome X avec une probabilité p_X correspondant à la concentration en l'atome X.

L'approximation du potentiel cohérent [Tsukada, 1972] représente les choses différemment et considère le système comme un milieu composé de sites effectifs identiques associés à un potentiel effectif (le potentiel cohérent). L'énergie de chaque site prend la même valeur ε_{CPA} correspondant à une valeur effective : c'est une théorie de champ moyen qui permet d'accéder aux moyennes des grandeurs comme la densité d'états et la fonction de Green. Cela permet de résoudre rapidement les équations de Kohn-Sham, appliquées aux sites effectifs, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Ainsi, au lieu de créer des supercellules, c'est-à-dire des mailles plus grandes que la maille élémentaire du système, pour chercher à représenter un alliage désordonné, il suffit d'une maille élémentaire du système pour effectuer les calculs *ab initio* aboutissant notamment aux valeurs des fonctions de Green.

La méthode des fonctions de Green de Korringa-Kohn-Rostoker dans l'approximation du potentiel cohérent (KKR-CPA) [Stocks et al., 1978, Swihart et al., 1986] est donc efficace pour étudier les propriétés électroniques des systèmes désordonnés comme les alliages métalliques. Elle permet de prédire les résistivités dues aux impuretés et les coefficients de Seebeck des alliages avec une bonne précision [Oshita et al., 2009, Stopa et al., 2006] à condition cependant d'arriver à accéder correctement aux valeurs des fonctions de Green du système. Cette dernière condition est d'autant plus difficile à atteindre que le nombre de constituants du système est élevé : le calcul *ab initio* du potentiel cohérent est d'autant plus long que le nombre d'éléments constituant l'alliage est grand.

2.8 Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité au calcul des coefficients thermoélectriques : détails pratiques

Pour utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité et calculer le pouvoir thermoélectrique il est nécessaire de représenter le système étudié avec une maille primitive caractéristique du réseau

crystallin (appelée aussi *cellule unité*) ou bien une maille plus grande, contenant plusieurs mailles primitives (appelée aussi *supercellule*).

Ensuite, il convient d'utiliser les propriétés électronique du système obtenues grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité à travers un formalisme particulier : celui de Boltzmann ou de Kubo-Greenwood. Ces deux formalismes sont présentés ci-dessous.

2.8.1 Calcul par le formalisme de Boltzmann

Grâce au code *Alloy Theoretic Automated Toolkit* (ATAT) il est possible de générer une supercellule particulière qui prend le nom de *structure spéciale quasi-aléatoire* (SQS) [van de Walle and Ceder, 2002, van de Walle and Asta, 2002, van de Walle et al., 2002, van de Walle, 2009, van de Walle et al., 2013]. La méthode, présentée ci-dessous, a l'avantage d'être facilement complétée par une approche de Boltzmann qui donne de bons résultats pour les calculs de coefficients thermoélectriques, comme nous le verrons dans la partie 2.

Une fois que la maille SQS est créée, elle peut être utilisée par le code *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) [Kresse and Hafner, 1993, Kresse and Hafner, 1994, Kresse and Furthmüller, 1996a, Kresse and Furthmüller, 1996b] qui calcule la structure électronique de l'alliage en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Enfin, le code *Boltzmann Transport Properties 2* (BoltzTraP2) [Madsen et al., 2018] permet de calculer les coefficients thermoélectriques en utilisant le formalisme de Boltzmann détaillé dans le chapitre un.

Les structures spéciales quasi-aléatoires (SQS)

Pour décrire le désordre structurel d'un alliage dans le cadre d'un calcul *ab initio*, il est possible de construire une supercellule en plaçant aléatoirement les atomes de l'alliage sur chacun des sites de la maille. En augmentant le nombre d'atomes dans la supercellule il est ainsi possible d'améliorer la description statistique de l'alliage désordonné, au prix d'un temps de calcul accru. En utilisant cette méthode, la précision des calculs se trouve finalement limitée par la puissance de calcul disponible par l'expérimentateur.

Afin de contourner ce problème, Zunger, Wei, Ferreira et Bernard ont mis au point en 1989 la méthode des *structures spéciales quasi-aléatoires* [Zunger et al., 1990]. Cette méthode place les atomes spécifiquement sur certains sites de la maille de manière à reproduire les fonctions de corrélation d'un alliage désordonné de substitution. Ici encore, la précision du calcul augmente avec le nombre

d'atomes dans la supercellule et se retrouve limitée par la puissance de calcul. Cependant, pour un nombre d'atomes équivalent dans la supercellule la précision sera meilleure avec la méthode SQS qu'avec la méthode aléatoire du paragraphe précédent.

Par exemple, pour un alliage binaire A_xB_{1-x} dans une configuration γ , chaque site occupé par un atome A ou B est dans un premier temps associé à une variable de spin \hat{S} prenant respectivement la valeur -1 ou +1, comme illustré dans la figure 2.1.

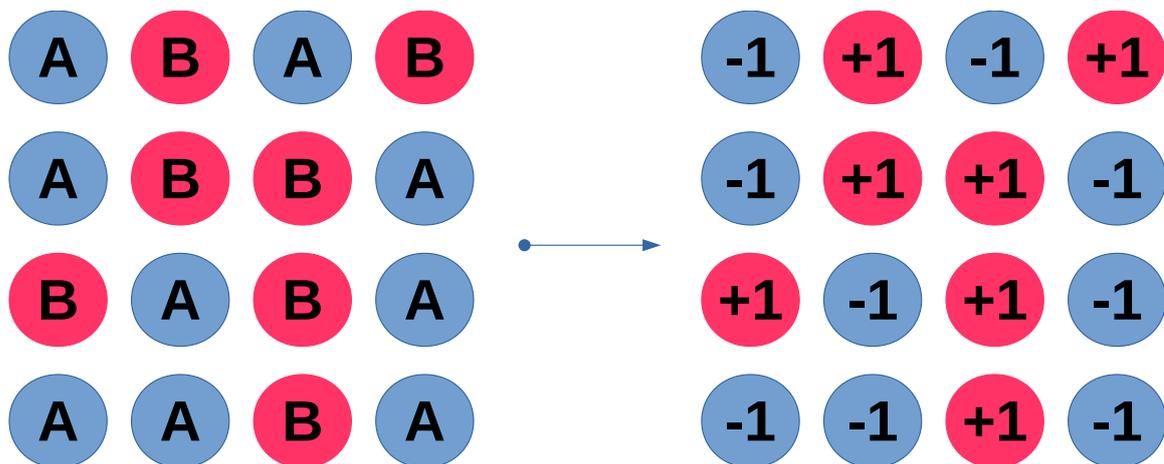


FIGURE 2.1 – Supercellule de l'alliage binaire A_xB_{1-x} associée aux variables de spin

Ensuite, l'agencement général de tous les atomes A et B est discrétisé en figures particulières de deux atomes ou plus, comme illustré dans la figure 2.2.

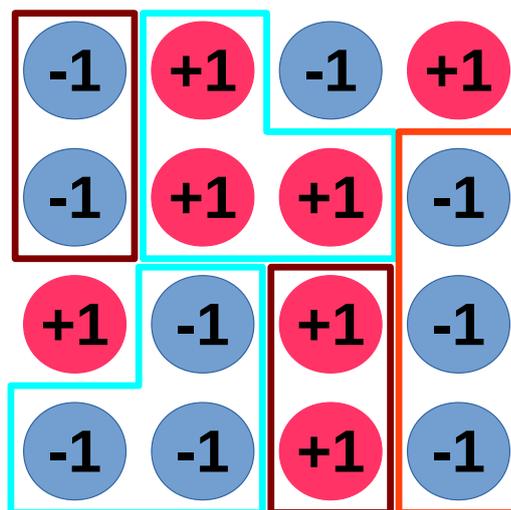


FIGURE 2.2 – Quelques figures particulières (paires d'atomes en marron et triplés d'atomes en bleu et orange) dans la supercellule de l'alliage A_xB_{1-x}

Chaque figure f particulière est associée à un couple (k, m) où k correspond au nombre d'atomes

et m correspond à la distance entre ces derniers. La fonction de corrélation $\Pi_{f,\gamma}$ de la figure f , dans la configuration γ de l'alliage, est alors définie comme le produit des variables de spin de la figure :

$$\Pi_{f,\gamma} = \pm 1 \quad (2.43)$$

La moyenne de cette fonction de corrélation sur toutes les figures f de symétrie équivalente du réseau est notée $\overline{\Pi_{f,\gamma}}$ et la moyenne de cette dernière sur toutes les configurations γ possibles est notée $\langle \overline{\Pi_{f,\gamma}} \rangle$.

La construction d'une structure spéciale quasi-aléatoire se fait alors en générant une nouvelle supercellule dans laquelle seulement quelques sites seront occupés par des atomes A ou B. Ces derniers seront placés de telle façon que la fonction de corrélation de la structure SQS $\langle \overline{\Pi_{f,\gamma}} \rangle_{SQS}$ se rapproche le plus possible de la fonction de corrélation d'un alliage binaire $A_x B_{1-x}$ parfaitement aléatoire $\langle \overline{\Pi_{f,\gamma}} \rangle_{Random}$ qui prend théoriquement la valeur suivante [Zunger et al., 1990].

$$\langle \overline{\Pi_{f,\gamma}} \rangle_{SQS} \rightarrow \langle \overline{\Pi_{f,\gamma}} \rangle_{Random} = (2x - 1)^k \quad (2.44)$$

Dans le code de calcul ATAT, le placement sélectif des atomes de la structure spéciale quasi-aléatoire est réalisé grâce à un algorithme de Monte-Carlo [van de Walle et al., 2013]. Parfois, il est possible de ne jamais trouver de SQS « parfaite », pour laquelle l'égalité entre les fonctions de corrélation est atteinte. Dans ce cas, il faut alors arrêter le calcul lorsqu'on considère que la convergence est suffisante et utiliser la dernière supercellule qui a été générée.

Cette méthode a l'avantage, contrairement à l'approche KKR-CPA présentée dans la section précédente, de prendre en compte les éventuels effets de déplacements atomiques qui pourraient se produire dans des systèmes comme des alliages désordonnés : une fois la structure SQS générée, il est en effet possible de relaxer la position des atomes de la maille en utilisant un code de calcul *ab initio* qui minimise les forces interatomiques.

Ainsi, la méthode des structures spéciales quasi-aléatoire permet d'accéder à une excellente approximation d'un système désordonné avec seulement quelques dizaines d'atomes par maille, ce qui réduit grandement les temps de calcul en comparaison de ceux de l'approche KKR-CPA qui demandent généralement un recours à des supercellules de plusieurs centaines d'atomes par maille [Abrikosov et al., 1998].

L'algorithme du code BoltzTraP2 (BTP2)

Dorénavant, on simplifiera les notations suivantes :

$$\begin{cases} \varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \\ \tau_n(\varepsilon_n(\mathbf{k})) = \tau_n(\varepsilon_{n\mathbf{k}}) = \tau_{n\mathbf{k}} \\ \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \end{cases} \quad (2.45)$$

Le code de calcul BoltzTraP2 interpole dans un premier temps la structure de bandes générée par VASP dans le but d'en obtenir une expression analytique [Madsen and Singh, 2006]. L'avantage de cela est double : il est possible d'augmenter à souhait le nombre de points \mathbf{k} dans la structure de bandes pour affiner les calculs suivants (pourvu que la puissance informatique à disposition soit suffisamment grande pour faire les calculs) et il n'y a pas besoin de garder en mémoire les données très lourdes que représentent les fonctions d'onde générées par le code *ab initio*.

Pour réaliser cette interpolation, BoltzTraP2 réalise un développement en séries de Fourier de l'énergie des quasi-particules ainsi que de leur gradient [Madsen et al., 2018]. De cette interpolation sont extraites les vitesses des paquets d'ondes $\mathbf{v}_{n\mathbf{k}}$ telles que

$$\mathbf{v}_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \quad (2.46)$$

$\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ étant l'énergie d'une quasi-particule.

Puis il calcule la fonction de transport (1.29) dans l'approximation du temps de relaxation. Ainsi la nouvelle fonction de transport $\sigma_{BTP2}(\varepsilon)$ s'exprime comme suit, où $\mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \otimes \mathbf{v}_{n\mathbf{k}}$ est le produit tensoriel des vitesses de groupe $\mathbf{v}_{n\mathbf{k}}$.

$$\sigma_{BTP2}(\varepsilon) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \tau_{n\mathbf{k}} \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \otimes \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\mathbf{k}}) \quad (2.47)$$

Il est possible de choisir l'approximation utilisée pour le calcul de cette fonction de transport, c'est-à-dire de décider comment BoltzTraP2 considère le temps de vie $\tau_{n\mathbf{k}}$ lors de l'intégration sur les points \mathbf{k} . Initialement, c'est l'approximation du temps de relaxation constant qui est prise en compte, c'est-à-dire que $\tau_{n\mathbf{k}}$ est considéré constant. L'expression 2.47 se simplifie alors comme suit.

$$\sigma_{BTP2}(\varepsilon) = \tau \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \otimes \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\mathbf{k}}) \quad (2.48)$$

Ces approximations seront vues plus en détail dans le chapitre suivant.

Ensuite cette fonction est intégrée pour obtenir la grandeur $\mathcal{L}^{(\alpha)}$ (1.28) définissant les coefficients de transport généralisés (ou coefficients de Onsager).

$$\mathcal{L}^{(\alpha)} = e^2 \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^\alpha \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) \sigma_{BTP2}(\varepsilon) \quad (2.49)$$

Ainsi comme il a été vu dans les expressions 1.25 et 1.27, les valeurs des densités de courant électrique et thermique sont ensuite déduite comme suit.

$$\begin{cases} \mathbf{j}^e = \mathcal{L}^{(0)} \mathbf{E} + -\frac{1}{eT} \mathcal{L}^{(1)} (-\nabla T) \\ \mathbf{j}^q = -\frac{1}{e} \mathcal{L}^{(1)} \mathbf{E} + \frac{1}{e^2 T} \mathcal{L}^{(2)} (-\nabla T) \end{cases} \quad (2.50)$$

Enfin, les coefficients de transport thermoélectriques sont calculés comme dans le chapitre un à partir des expressions des densités de courants, ce qui donne les équations suivantes.

$$\begin{cases} \sigma = \mathcal{L}^{(0)} = e^2 \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) \sigma_{BTP2}(\varepsilon) \\ S = -\frac{1}{eT} \frac{\mathcal{L}^{(1)}}{\mathcal{L}^{(0)}} = -\frac{1}{eT} \frac{\int d\varepsilon (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) \sigma_{BTP2}(\varepsilon)}{\int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) \sigma_{BTP2}(\varepsilon)} \end{cases} \quad (2.51)$$

2.8.2 Calcul par le formalisme de Kubo-Greenwood

Dans ce cadre, la conductivité électrique et le coefficient de Seebeck du matériau sont calculés en se basant sur la formule de Kubo-Greenwood qui est rappelée ci-dessous. Comme dans l'équation 1.84, on considère seulement la composante diagonale, que l'on nomme ici $\sigma_{Kubo-Greenwood}(\varepsilon)$.

$$\sigma_{Kubo-Greenwood}(\varepsilon) = -\frac{e^2 \hbar}{\pi \Omega} Tr \left[\mathbf{v}_z^2 Im G^R(\varepsilon) Im G^A(\varepsilon) \right] \quad (2.52)$$

La grandeur $\mathcal{L}^{(\alpha)}$ (1.28) définissant les coefficients de transport généralisés prend cette fois-ci la forme suivante.

$$\mathcal{L}^{(\alpha)} = e^2 \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^\alpha \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) \sigma_{Kubo-Greenwood}(\varepsilon) \quad (2.53)$$

Puis, les coefficients de transport thermoélectriques sont donc encore calculés comme dans la section précédente à partir de l'expression des densités de courant (2.51).

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma = \mathcal{L}^{(0)} = e^2 \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) \sigma_{Kubo-Greenwood}(\varepsilon) \\ S = -\frac{1}{eT} \frac{\mathcal{L}^{(1)}}{\mathcal{L}^{(0)}} = -\frac{1}{eT} \frac{\int d\varepsilon (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) \sigma_{Kubo-Greenwood}(\varepsilon)}{\int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) \sigma_{Kubo-Greenwood}(\varepsilon)} \end{array} \right. \quad (2.54)$$

Il est ensuite possible d'utiliser un code tel que *Full-Potential Local-Orbital minimum-basis* (FPLO) qui se base sur la méthode KKR-CPA dans l'approximation de la densité locale (LDA) et qui calcule la fonction de Green du système. En implantant quelques modifications dans le code source il est alors possible d'accéder aux parties réelle et imaginaire de cette fonction de Green (la partie imaginaire correspond aussi à la *fonction spectrale*) qui se retrouvent dans le membre de droite de l'expression 2.52.

Conclusion du chapitre

Tous les outils nécessaires pour obtenir une valeur numérique des coefficients de transport thermoélectriques d'un alliage multicomposant (de taille raisonnable par rapport à la puissance informatique de calcul disponible pendant cette thèse) dans le cadre du formalisme de Boltzmann ou de Kubo-Greenwood, en l'absence de champ magnétique, sont maintenant à disposition.

Les concepts théoriques étant rassemblés dans cette première partie du manuscrit, il convient maintenant d'aborder les réalisations pratiques de ces travaux de thèse. Dans la deuxième partie de ce manuscrit seront ainsi présentés les résultats d'une étude sur les alliages de palladium-argent, des composés amplement présents dans la littérature qui permettront de comparer différentes approches de calcul des coefficients thermoélectriques avec des résultats fiables. Puis, c'est une dernière approche, en partie expérimentale, qui sera abordée : celle-ci se focalise sur des alliages industriels utilisés par APERAM.

Références du chapitre

- [Abrikosov et al., 1998] Abrikosov, I., Ruban, A., Johansson, B., and Skriver, H. (1998). Total energy calculations of random alloys : Supercell, connolly-williams, and cpa methods. *Computational Materials Science*, 10(1) :302 – 305. Computational Modelling of Issues in Materials Science.
- [Born and Oppenheimer, 1927] Born, M. and Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *J.R. Ann. Phys.*, 84(457).
- [Ceperley and Alder, 1980] Ceperley, D. M. and Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566–569.
- [Dirac, 1930] Dirac, P. A. M. (1930). Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(3) :376–385.
- [Hohenberg and Kohn, 1964] Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871.
- [Kohn and Sham, 1965] Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138.
- [Kresse and Furthmüller, 1996a] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996a). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1) :15 – 50.
- [Kresse and Furthmüller, 1996b] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996b). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54 :11169–11186.
- [Kresse and Hafner, 1993] Kresse, G. and Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47 :558–561.
- [Kresse and Hafner, 1994] Kresse, G. and Hafner, J. (1994). Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous–semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, 49 :14251–14269.
- [Madsen et al., 2018] Madsen, G. K. H., Carrete, J., and Verstraete, M. J. (2018). BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients. *Comput. Phys. Commun.*, 231 :140 – 145.

- [Oshita et al., 2009] Oshita, M., Yotsuhashi, S., Adachi, H., and Akai, H. (2009). Seebeck coefficient calculated by kubo-greenwood formula on the basis of density functional theory. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(2) :024708.
- [Pauli, 1940] Pauli, W. (1940). The connection between spin and statistics. *Phys. Rev.*, 58 :716–722.
- [R. Hartree, 1928] R. Hartree, D. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 :89–110.
- [Slater, 1951] Slater, J. C. (1951). A simplification of the hartree-fock method. *Phys. Rev.*, 81 :385–390.
- [Stocks et al., 1978] Stocks, G. M., Temmerman, W. M., and Gyorffy, B. L. (1978). Complete solution of the korringa-kohn-rostoker coherent-potential-approximation equations : Cu-ni alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 41 :339–343.
- [Stopa et al., 2006] Stopa, T., Tobola, J., Kaprzyk, S., Hlil, E. K., and Fruchart, D. (2006). Resistivity and thermopower calculations in half-heusler $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSn}$ alloys from the KKR-CPA method. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(27) :6379–6389.
- [Swihart et al., 1986] Swihart, J. C., Butler, W. H., Stocks, G. M., Nicholson, D. M., and Ward, R. C. (1986). First-principles calculation of the residual electrical resistivity of random alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :1181–1184.
- [Tsukada, 1972] Tsukada, M. (1972). Contribution to the many site theory of the disordered system. *Journal of the Physical Society of Japan*, 32(6) :1475–1485.
- [van de Walle, 2009] van de Walle, A. (2009). Multicomponent multisublattice alloys, nonconfigurational entropy and other additions to the Alloy Theoretic Automated Toolkit. *Calphad*, 33 :266–278.
- [van de Walle and Asta, 2002] van de Walle, A. and Asta, M. D. (2002). Self-driven lattice-model monte carlo simulations of alloy thermodynamic properties and phase diagrams. *Model. Simul. Mater. Sc.*, 10 :521.
- [van de Walle et al., 2002] van de Walle, A., Asta, M. D., and Ceder, G. (2002). The Alloy Theoretic Automated Toolkit : A user guide. *Calphad*, 26 :539–553.
- [van de Walle and Ceder, 2002] van de Walle, A. and Ceder, G. (2002). Automating first-principles phase diagram calculations. *J. Phase Equilib.*, 23 :348–359.
- [van de Walle et al., 2013] van de Walle, A., Tiwary, P., de Jong, M., Olmsted, D., Asta, M., Dick, A., Shin, D., Wang, Y., Chen, L.-Q., and Liu, Z.-K. (2013). Efficient stochastic generation of special quasirandom structures. *Calphad*, 42 :13 – 18.
- [van de Walle et al., 2013] van de Walle, A., Tiwary, P., de Jong, M. M., Olmsted, D. L., Asta, M. D., Dick, A., Shin, D., Wang, Y., Chen, L.-Q., and Liu, Z.-K. (2013). Efficient stochastic generation of special quasirandom structures. *Calphad*, 42 :13–18.

[Zunger et al., 1990] Zunger, A., Wei, S.-H., Ferreira, L. G., and Bernard, J. E. (1990). Special quasi-random structures. *Phys. Rev. Lett.*, 65 :353–356.

Deuxième partie

Prédiction du pouvoir thermoélectrique

Cette partie concerne l'application des différentes théories et approximations présentées précédemment aux alliages de palladium-argent et aux alliages de base nickel.

Le troisième chapitre présente les méthodes et approches qui existent pour étudier les phénomènes thermoélectriques dans les alliages de palladium-argent et particulièrement celles qui ont été mises à l'épreuve dans ces travaux. Les résultats obtenus sont discutés et les enseignements à en tirer sont mis en avant.

Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit abordera enfin une application des alliages thermoélectriques : les thermocouples. Les travaux expérimentaux menés pendant cette thèse autour d'une méthode de calcul du coefficient Seebeck prenant en compte toutes les composantes des alliages, y compris les impuretés, seront présentés et discutés.

Chapitre 3

Calculer le pouvoir thermoélectrique de l'alliage $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$

L'alliage de palladium-argent a été beaucoup étudié dans la littérature et il existe aujourd'hui des résultats robustes et nombreux sur ses caractéristiques thermoélectriques. Il est ainsi possible de tester de nouvelles méthodes de calcul de coefficients thermoélectriques en les appliquant à des alliages de palladium-argent, c'est ce qui a été réalisé dans cette thèse.

Après un rappel historique des avancées théoriques portant sur le calcul des coefficients thermoélectriques des alliages métalliques, les résultats de quatre approches principales menant au calcul du pouvoir thermoélectrique seront présentés dans l'ordre suivant :

1. le modèle des bandes rigides, dans un premier temps, et la bonne allure globale de ses résultats malgré des valeurs très éloignées de l'expérience,
2. la formule de Kelvin, dans un deuxième temps, et son approximation trop grossière malgré le recours à des valeurs très précises de densités d'états,
3. la formule de Mott, ensuite, et ses résultats meilleurs mais insuffisants pour permettre une prédiction suffisamment précise du pouvoir thermoélectrique,
4. la formule de Kubo-Greenwood, finalement, et ses résultats encourageants mais limités par la puissance de calcul à disposition dans ces travaux.

Des discussions seront ensuite menées sur la configuration électronique de l'alliage $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ et sur la validité du modèle de Mott.

Enfin, une projection vers des potentielles directions futures vient clore ce chapitre, montrant les pistes envisagées, et parfois amorcées, pour continuer ces travaux.

3.1 Historique du problème dans les alliages métalliques de transition

Le palladium et l'argent sont des métaux de transition et leurs caractéristiques thermoélectriques ont commencé à être étudiées et théorisées dès 1935 par Sir Nevill Mott, qui s'intéressait alors aux liens entre les propriétés de transport et les structures électroniques des systèmes désordonnés tels que les alliages métalliques.

Le modèle de Mott

Sir Nevill Mott développe donc un modèle dès 1935 [Mott, 1935] où il postule, d'une part, que la conduction électrique dans les alliages de métaux de transition est réalisée essentiellement par la diffusion (*scattering*) des électrons dans les bandes *s* (les électrons dans les bandes *d* étant trop lents par rapport à ces derniers) et, d'autre part, que cette conduction électrique est limitée par la diffusion due aux transitions d'électrons entre les bandes *s* et *d* (appelés *transitions s-d*).

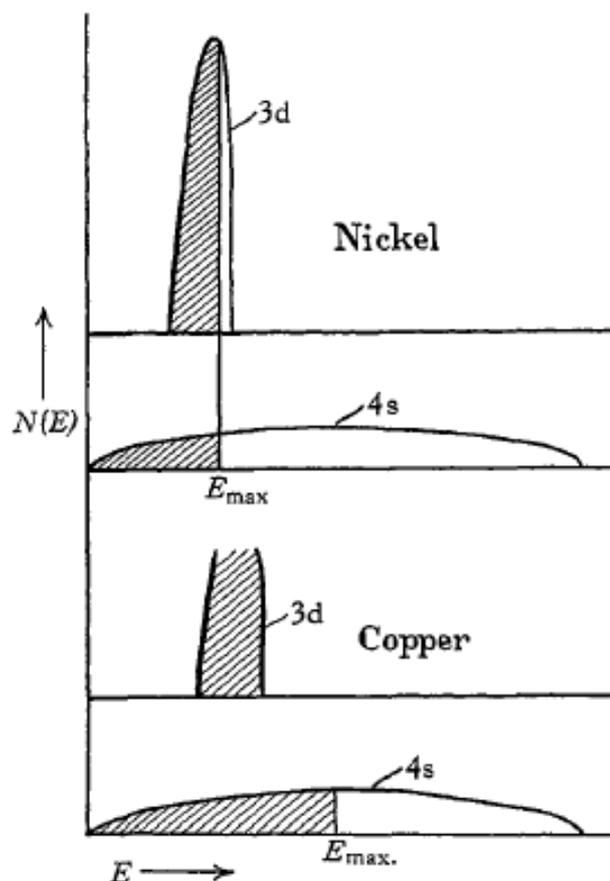


FIGURE 3.1 – Densités d'états des bandes *s* et *d* du nickel et du cuivre, les zones grisées correspondant aux états occupés [Mott, 1935]

Ainsi, comme on le voit sur la figure 3.1, la grande densité d'états des bandes d des métaux de transition (par comparaison avec la densité d'états des bandes s) a pour effet d'entraîner une plus grande diffusion (*scattering*) des électrons dans les bandes s par les états d localisés dans les atomes de palladium que par les autres états s , ce qui permet à Mott de proposer une explication à la différence entre les parties gauche (riche en or) et droite (riche en palladium) de la figure 3.2.

Mott montre en effet [Mott, 1936] que la formation d'un alliage Pd_xAu_{1-x} , en ajoutant de l'or pur dans du palladium pur, fait augmenter le nombre d'électrons de valence dans l'alliage qui vont être diffusés par les états d du palladium. Ce processus fait augmenter le pouvoir thermoélectrique en valeur absolue tant qu'il reste suffisamment de trous dans les bandes d . Lorsque la bande d est pleine, alors l'ajout d'or aura pour effet de ramener le pouvoir thermoélectrique vers la valeur du coefficient Seebeck absolu de l'or, et donc sa valeur absolue se mettra à diminuer. Une analyse identique est applicable aux alliages de palladium-argent en remplaçant l'or par l'argent.

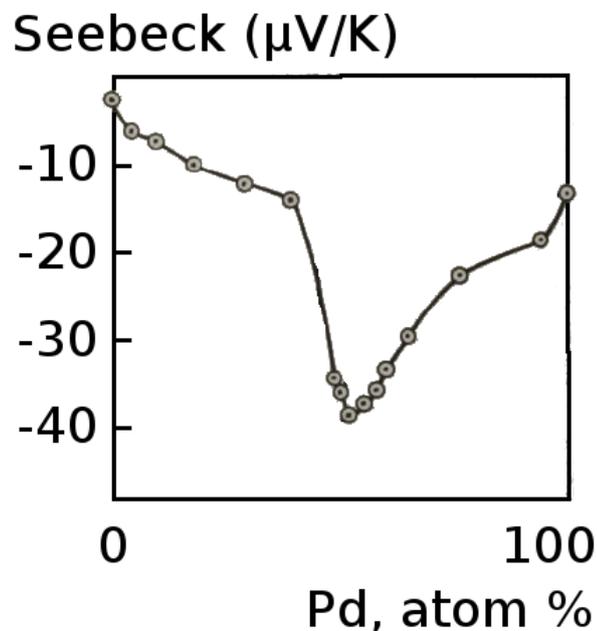


FIGURE 3.2 – Pouvoir thermoélectrique observé des alliages Pd_xAu_{1-x} à 273 K [Mott, 1936]

Mott introduit aussi le modèle de bandes rigides en 1936 [Mott and Jones, 1936] qui permet de représenter simplement les alliages comme des métaux purs plus ou moins dopés : ainsi dans un alliage de palladium-argent, l'ajout d'argent fera augmenter le nombre d'électrons dans la bande s du palladium pur (et vice-versa).

Les bases de la théorie de Mott étant posées, de futurs travaux portant sur les structures électroniques des métaux de transition sont ensuite venus confirmer et améliorer ce modèle.

Confirmations et améliorations du modèle de Mott

En 1958, Friedel étudie les structures électroniques des alliages de métaux de transition [Friedel, J., 1958] et met aussi en avant leurs bandes d incomplètes (figure 3.3). Il décrit aussi les *états liés virtuels* [Friedel, J., 1958, Friedel, J., 1962] qui apparaissent lors de l'introduction d'impuretés dans un métal, un phénomène connu à l'époque notamment dans les gaz avec la diffusion des électrons par les atomes du gaz. Cette description permet de considérer les électrons de conduction comme des électrons libres.

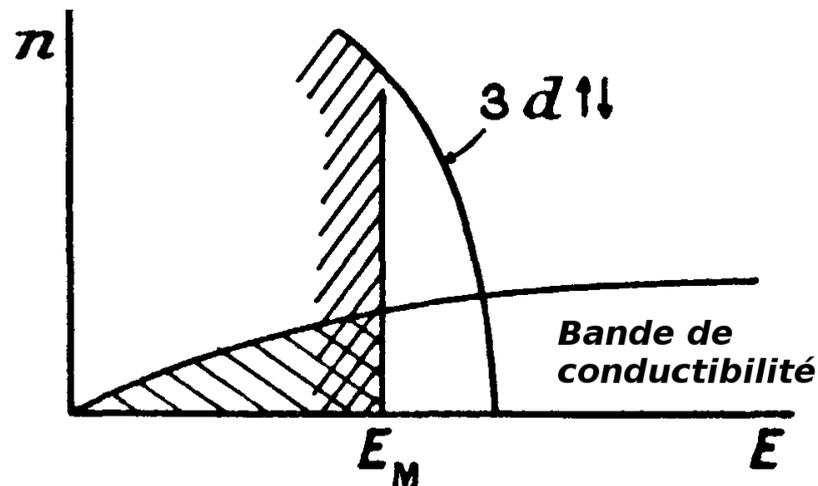


FIGURE 3.3 – Densités d'états des bandes s (bande de conductibilité) et d du nickel, les zones grisées correspondant aux états occupés, E_M est l'énergie de Fermi [Friedel, J., 1958]

Quatre ans plus tard, en 1962, Coles, Taylor et Jones étoffent le modèle de Mott basé sur des bandes rigides grâce à des mesures de densités d'états au niveau de Fermi ainsi que de résistivités électriques [Coles et al., 1962].

Puis, en 1965, Dugdale et Guénault [Dugdale and Guénault, 1966] reprennent les travaux de Coles, Taylor et Jones et abandonnent le modèle des bandes rigides car ils montrent que les bandes des alliages doivent forcément changer avec la composition atomique.

Trente ans plus tard, malgré quelques corrections, la théorie de Mott reste donc le modèle de référence pour expliquer les phénomènes de conduction dans les alliages de métaux de transitions. A cette époque, cependant, de nouveaux outils sont en développement et vont permettre de jeter un regard nouveau sur la physique de Mott : ce sont les calculs dits « de premiers principes », c'est-à-dire les calculs *ab initio*.

Modèles de calculs *ab initio* : exploiter un nouveau calcul des structures électroniques

Les calculs *ab initio* se sont développés dans la seconde partie du XX^e siècle et ont permis de calculer directement les structures de bandes électroniques des alliages métalliques et ainsi de tester de

nouveaux postulats pour développer de nouvelles méthodes de calcul des coefficients thermoélectriques.

En 1976, Butler utilise par exemple la méthode des fonctions de Green KKR-CPA [Butler, 1976] à une dimension pour calculer les densités d'états d'alliages de métaux de transitions. A une époque où aucun calcul KKR-CPA n'a encore pu être réalisé à trois dimensions en raison de difficultés informatiques, Butler pense que l'étude d'un tel modèle simplifié à une dimension permettra de mieux comprendre le calcul KKR-CPA et d'aboutir à des conclusions qualitatives sur le sujet. Il met ainsi en évidence l'influence sur la conduction électrique de l'hybridation des bandes s - p avec les bandes d ainsi que des états liés virtuels qui avaient été décrits par Friedel quatorze ans plus tôt [Friedel, J., 1958, Friedel, J., 1962].

Grâce à la méthode KKR-CPA, il devient aussi possible de calculer directement des fonctions spectrales : c'est ce que font Pindor et ses collègues en 1980 lorsqu'ils étudient les variations du temps de vie des électrons à partir des fonctions spectrales d'alliages de Pd_xAg_{1-x} [Pindor et al., 1980]. Ils mettent également en évidence l'influence non négligeable des hybridations des bandes s - p avec les bandes d sur les phénomènes de conduction.

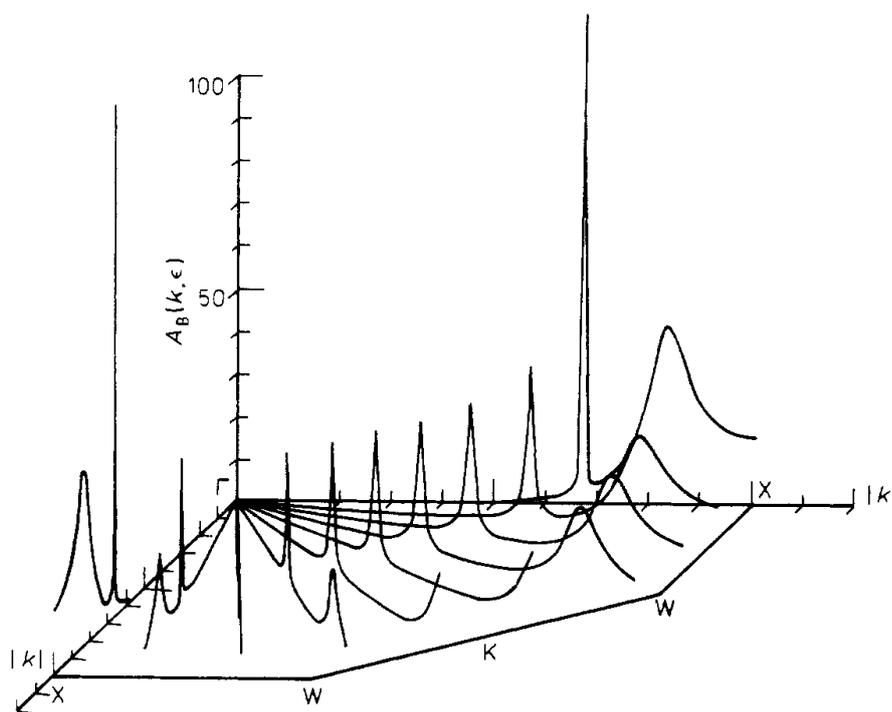


FIGURE 3.4 – Fonction spectrale de l'alliage $Pd_{0,8}Ag_{0,2}$ au niveau de Fermi dans le plan $\Gamma XWKWX$ [Pindor et al., 1980]

Le modèle de Mott est aussi passé au crible avec cette même méthode KKR-CPA et se retrouve confirmé qualitativement pour le palladium en 1981 par Pinski, Allen et Butler [Pinski et al., 1981].

Ces derniers montrent en effet que la diffusion (*scattering*) des électrons dans les bandes s par les états d localisés est bel et bien un phénomène dominant dans le cadre de la conduction électrique.

En 1982, ce sont Stock et Butler qui confirment partiellement le modèle de Mott suite à des calculs de fonctions spectrales avec la méthode KKR-CPA [Stocks and Butler, 1982]. Leurs calculs de vitesse de groupe et temps de vie des alliages $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ diffèrent cependant de ceux du modèle et remettent en cause l'approximation des bandes rigides utilisée par Mott. Ils supposent aussi que le caractère très étroit de la densité d'états des bandes d implique un effet de renormalisation des vitesses de groupe et temps de vie qui est plus important dans les alliages riches en palladium que dans ceux riches en argent, ce qui peut expliquer la forme de la figure 3.2. Ces deux mêmes auteurs montrent ensuite en 1984 qu'au niveau de Fermi, une des bandes des alliages $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ possède une vitesse de groupe relativement plus grande que les autres bandes et que ces bandes correspondent respectivement aux bandes s et d du modèle de Mott [Butler and Stocks, 1984]. Néanmoins, ils montrent aussi que les électrons les plus rapides correspondent au contraire majoritairement aux bandes d pour les alliages riches en palladium.

Modèles de calculs *ab initio* : la méthode de Kubo

En 1986, c'est en utilisant la formule de Kubo, grâce encore à l'approche KKR-CPA, que Swihart, Butler, Stocks, Nicholson et Ward calculent des résistivités électriques d'alliages de métaux de transition qui s'avèrent très proches des valeurs expérimentales [Swihart et al., 1986]. Leur méthode s'applique aux cas où les bandes d'énergie ne seraient plus définissables, rendant de fait la résolution du problème par l'équation de Boltzmann impossible.

Puis, en 2009, Oshita, Yotsuhashi, Adachi et Akai utilisent une approximation (1.3.4) de la formule de Kubo, la formule de Kubo-Greenwood, pour comparer les coefficients thermoélectriques obtenus avec des calculs *ab initio* et des mesures expérimentales [Oshita et al., 2009]. Ils utilisent à nouveau l'approche KKR-CPA en s'intéressant aux alliages métalliques et montrent que l'influence du temps de relaxation associé à chaque orbitale est primordiale pour aboutir à des résultats suffisamment proches des valeurs expérimentales.

Modèles de calculs *ab initio* : la formule de Kelvin

Un an plus tard, en 2010, Peterson et Shastry s'attaquent au problème de la détermination des coefficients thermoélectriques, dans un matériau de manière générale, en utilisant la thermodynamique. Ils expriment notamment, comme Heikes et Mott avant eux [Austin and Mott, 1969, Chaikin and Beni, 1976], le coefficient Seebeck en fonction de la variation d'entropie du système et en déduisent la *formule de Kelvin* qui est prise à température constante. Cette nouvelle formule donne des résultats comparables aux autres approximations de la formule de Mott, pour un système avec des électrons libres diffusés par des impuretés [Peterson and Shastry, 2010].

3.2 L'hypothèse de la solution solide désordonnée

Les calculs de ce chapitre étant réalisés pour des températures de 273 K et 1000 K, le diagramme de phase suivant [Karakaya, 1988] permet d'une part de s'assurer que les alliages de palladium-argent étudiés sont bien des solutions solides, c'est-à-dire des alliages binaires à une seule phase. Les zones « (Ag,Pd) » et « L » correspondent en effet respectivement à une solution solide et une solution liquide, entre lesquelles s'étend une étroite zone de coexistence solide et liquide.

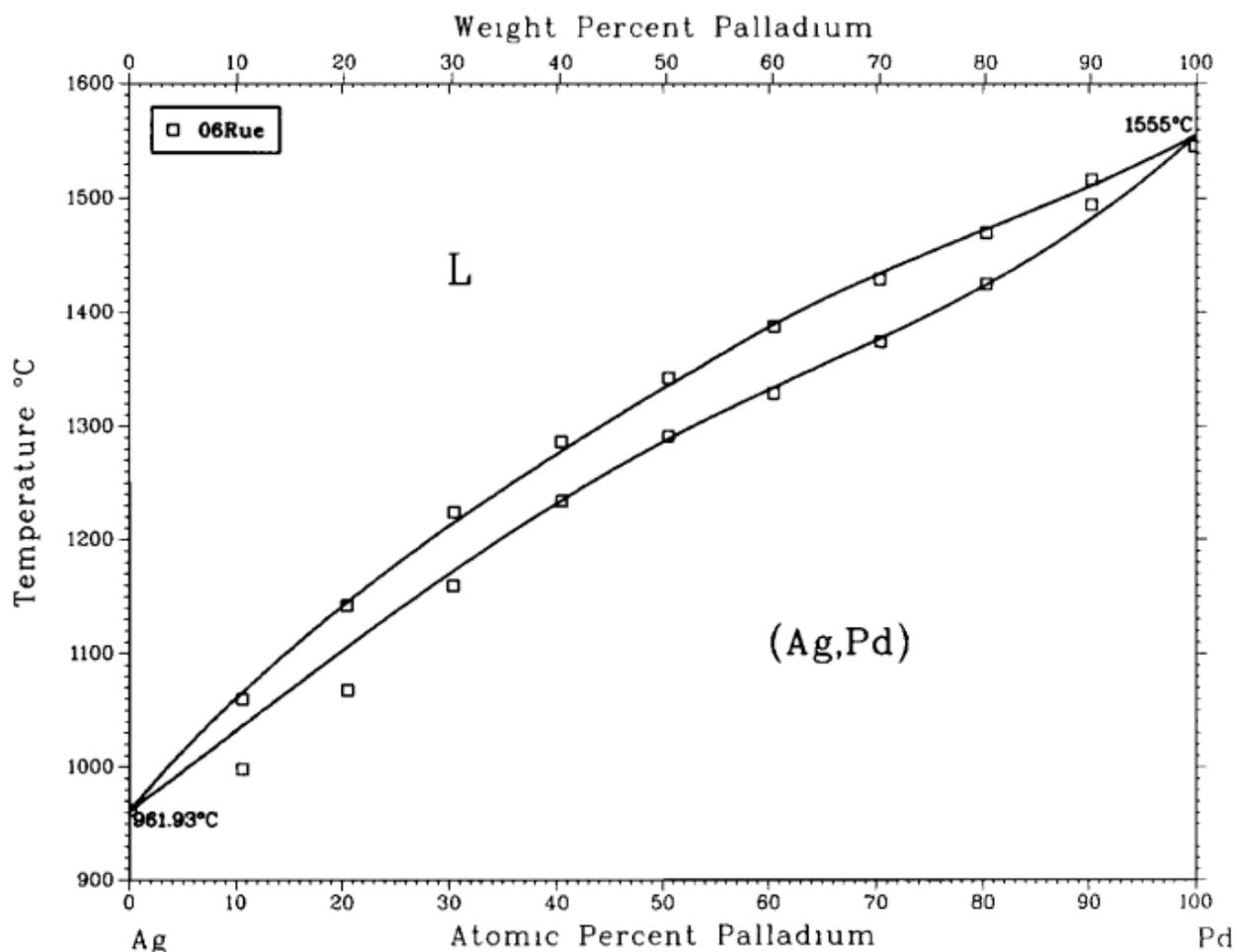


FIGURE 3.5 – Diagramme de phase de l'alliage de palladium-argent expérimental (carrés blancs) et calculé (lignes noires) à pression atmosphérique [Karakaya, 1988]

Bien qu'il ait d'autre part été montré théoriquement que les alliages de $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ pourraient en fait présenter une structure ordonnée à basse température avec des traces d'ordre à courte distance qui persisteraient aux plus hautes températures, celle-ci n'a pas encore observée expérimentalement [Müller and Zunger, 2001]. L'explication probable qui est avancée par Müller et Zunder est que la température de transition entre la phase désordonnée et la phase ordonnée de cet alliage est de

l'ordre de 300 K, soit bien en dessous du solidus. Par conséquent, l'alliage se figera en solution solide, et sa structure gardera son état désordonnée, avant même que des traces d'ordre n'apparaissent.

Ainsi, il fait sens de considérer que les alliages de palladium-argent étudiés dans ce chapitre sont bien des solutions solides désordonnées.

Par ailleurs, le procédé qu'utilise APERAM pour fabriquer ses alliages est composé d'une coulée du matériau fondu suivi d'une trempe : cet enchainement fige la structure de la matière rapidement et réduit ainsi la probabilité que des zones ordonnées se forment dans le matériau. Les alliages industriels étudiés dans le chapitre suivant - qui sont au coeur de la problématique industrielle de cette thèse - peuvent donc aussi être considérés comme des alliages désordonnés, ce qui confirme la pertinence de l'hypothèse de la solution solide désordonnée sur laquelle est basée ce chapitre de calculs théoriques.

3.3 Le modèle des bandes rigides dans l'approximation du temps de relaxation constant : un bon moyen de comprendre la forme de la courbe

Le modèle des bandes rigides de Mott [Mott and Jones, 1936] permet de tracer une courbe du coefficient de Seebeck, dans l'approximation du temps de relaxation constant, en fonction du nombre d'électrons ajoutés (ou retirés) dans une maille élémentaire du métal pur. En pratique, dans les modélisations suivantes, l'ajout ou le retrait d'électron est reproduit faisant varier le niveau de Fermi.

Les deux figures suivantes montrent ces résultats à 1000 K, à partir d'une maille élémentaire de $45 \times 45 \times 45$ points k. Les oscillations observées dans la partie gauche décroissante de chaque courbe ne sont que des artéfacts de calcul.

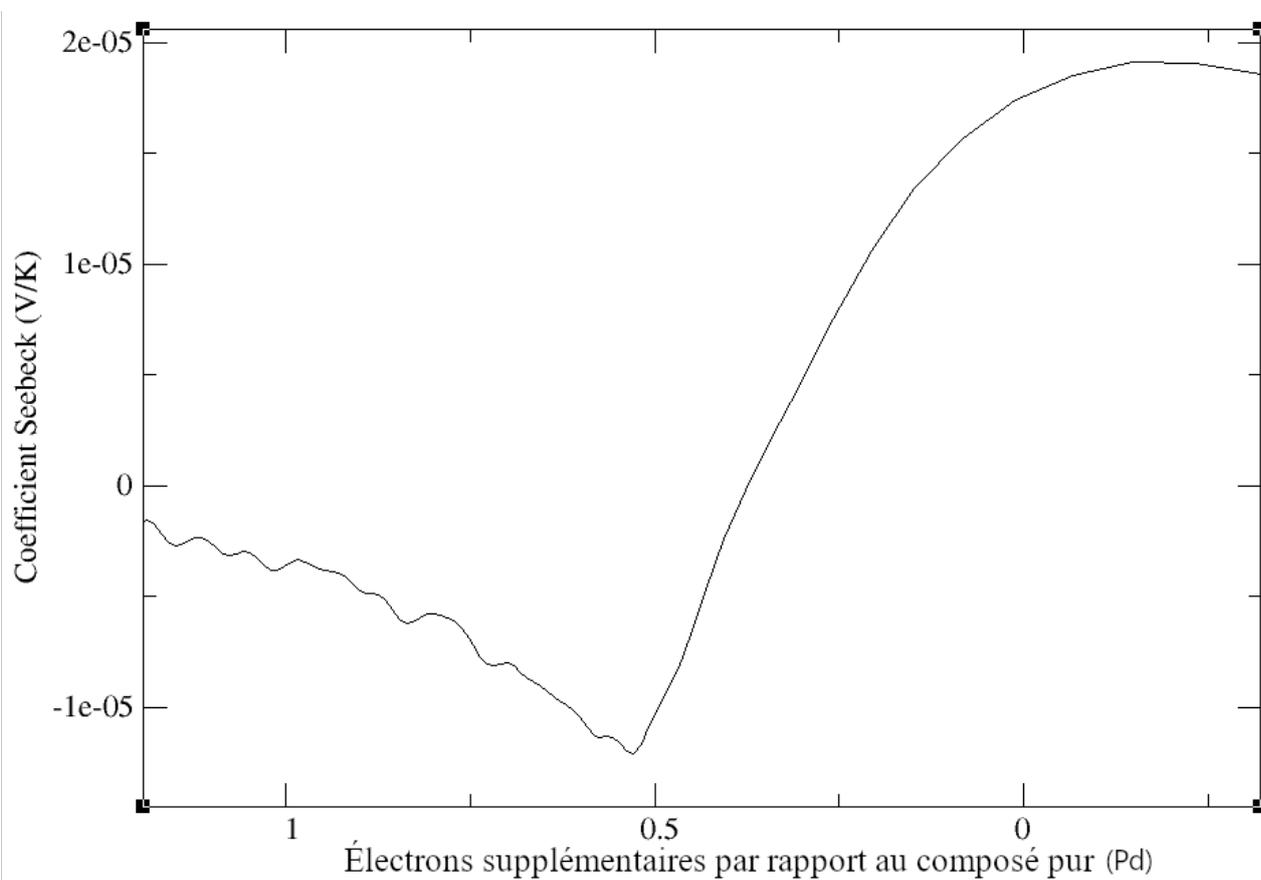
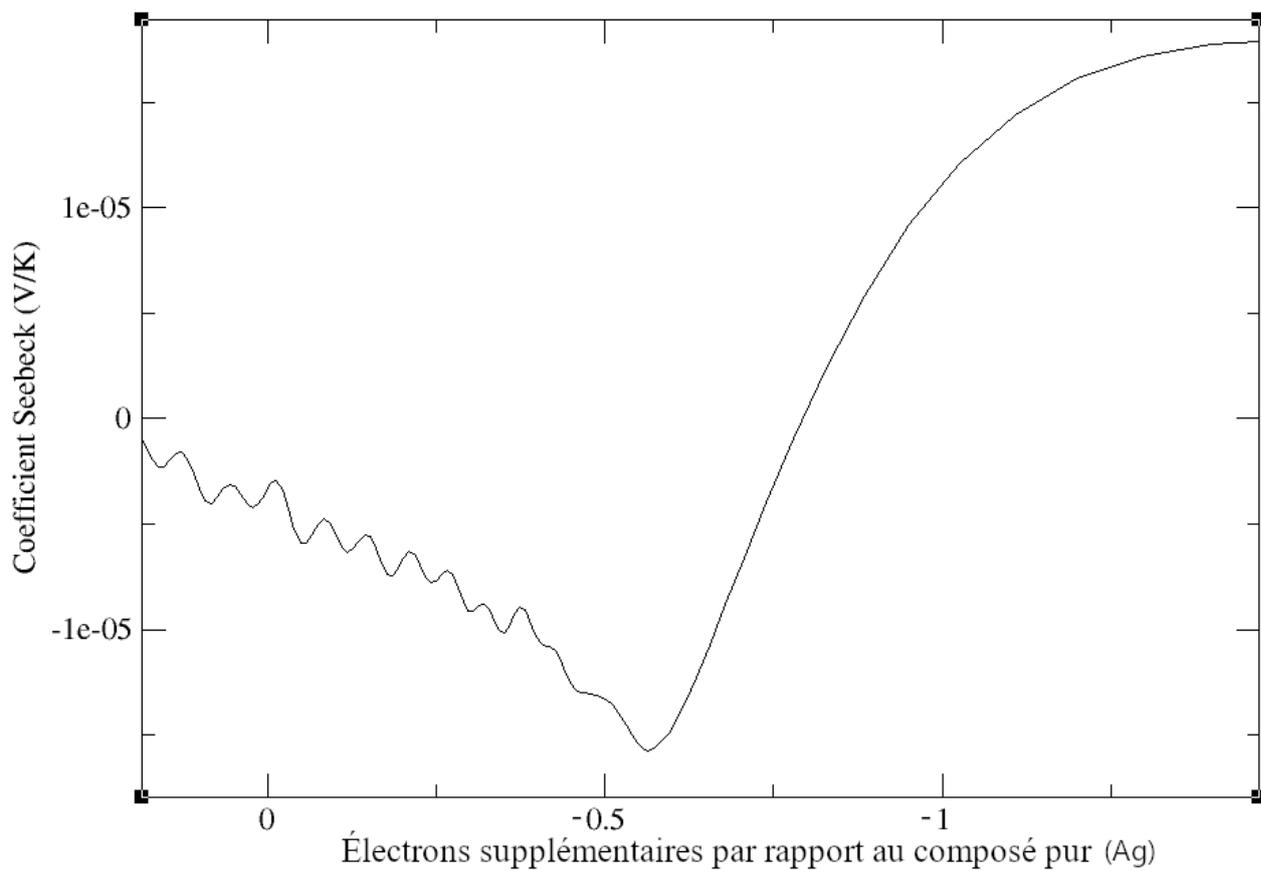


FIGURE 3.6 – Coefficient de Seebeck en fonction des électrons ajoutés à la maille de l'argent pur (en haut) et du palladium pur (en bas) à 1000 K

Ainsi, les deux courbes précédentes peuvent être comparées aux valeurs expérimentales du coefficient Seebeck à 1000 K [Ho et al., 1993] comme sur la figure suivante. Le passage de 0 à -1 électron supplémentaire par rapport à l'argent pur (ou de 1 à 0 électron pour le palladium pur) qui est opéré ci-dessus dans la figure 3.6, correspond à un passage de 0 % à 100 % de palladium tel qu'affiché dans la figure 3.7.

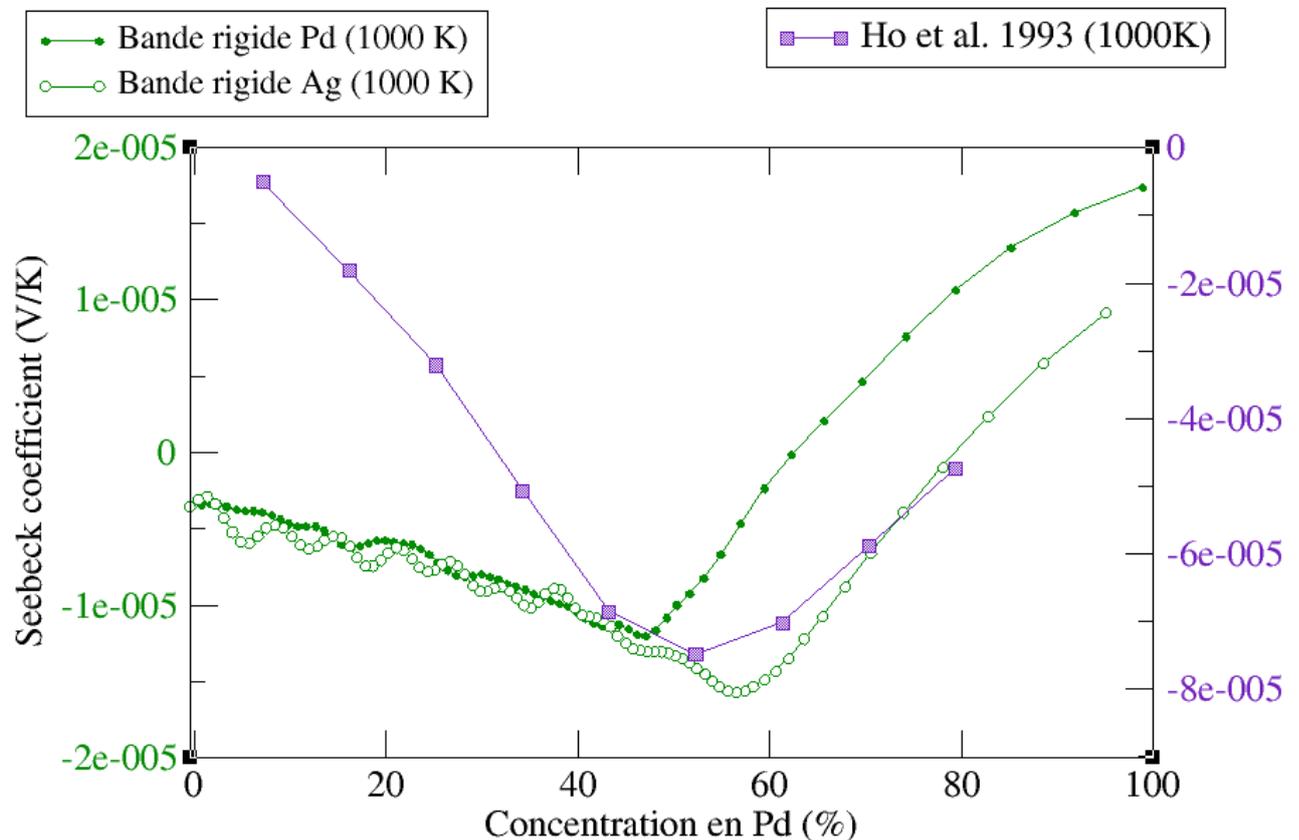


FIGURE 3.7 – Pouvoir thermoélectrique de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium, dans le modèle des bandes rigides et expérimentalement, à 1000 K

Il apparaît premièrement que le pouvoir thermoélectrique avec le modèle des bandes rigides basé sur celles du palladium pur (courbe verte et petits cercles pleins) prend des valeurs décalées (vers valeurs négatives) par rapport aux valeurs du pouvoir thermoélectrique avec le modèle des bandes rigides basé sur celles de l'argent pur (courbe verte et petits cercles vides).

Deuxièmement, il apparaît que les variations des courbes du modèle des bandes rigides rendent assez bien compte de l'allure générale de la courbe expérimentale : l'augmentation de la teneur en palladium de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en partant de l'argent pur induit en effet une diminution du pouvoir thermoélectrique jusqu'à une valeur minimum située aux alentours du mélange équimolaire ($Pd_{0.5}Ag_{0.5}$) puis une augmentation du coefficient de Seebeck jusqu'au palladium pur.

Une analyse similaire à celle de l'alliage de palladium-or de la section 3.1 conduit à dire que l'ajout d'argent ici remplit progressivement les bandes d de l'alliage jusqu'à ce qu'elles soient complètement remplies : c'est le mélange équimolaire $\text{Pd}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$. Tant qu'il reste des trous dans les bandes d , alors le pouvoir thermoélectrique augmente en valeur absolue. Puis, au-delà du mélange équimolaire, l'ajout d'argent fera diminuer le coefficient de Seebeck jusqu'à atteindre la valeur du pouvoir thermoélectrique de l'argent.

La figure 3.8 suivante illustre des surfaces de Fermi du palladium et de l'argent pour différentes valeurs du potentiel chimique (μ) en hartree. Ces surfaces ont été calculées avec le modèle des bandes rigides et le code BoltzTraP2.

Pour le palladium, les bandes d sont en violet et rouge et les bandes s sont en marron. On observe bien qu'au niveau de Fermi ($\mu = 0$ Ha) les bandes d ne sont pas complètement remplies. L'ajout d'argent au palladium pour former l'alliage $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ est représenté par une augmentation du potentiel chimique tel qu'on le voit sur les représentations successives de la zone de Brillouin, jusqu'à atteindre la valeur correspondant à environ 0.08 Ha sur la figure. Cet ajout remplit progressivement les bandes d qui finissent par disparaître de la surface de Fermi.

Pour l'argent, les bandes d sont en rouge et vert et les bandes s sont en violet. On observe bien également que le niveau de Fermi se situe dans les bandes s car dans la dernière figure correspondant au potentiel chimique de 0 Ha, toutes les bandes d ont disparu. L'ajout de palladium pour former l'alliage $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ est maintenant représenté par une diminution du potentiel chimique jusqu'à atteindre la valeur correspondant à environ -0.11 Ha sur la figure. Cet ajout vide progressivement les bandes d (ou ajoute des trous) qui finissent par apparaître dans la surface de Fermi.

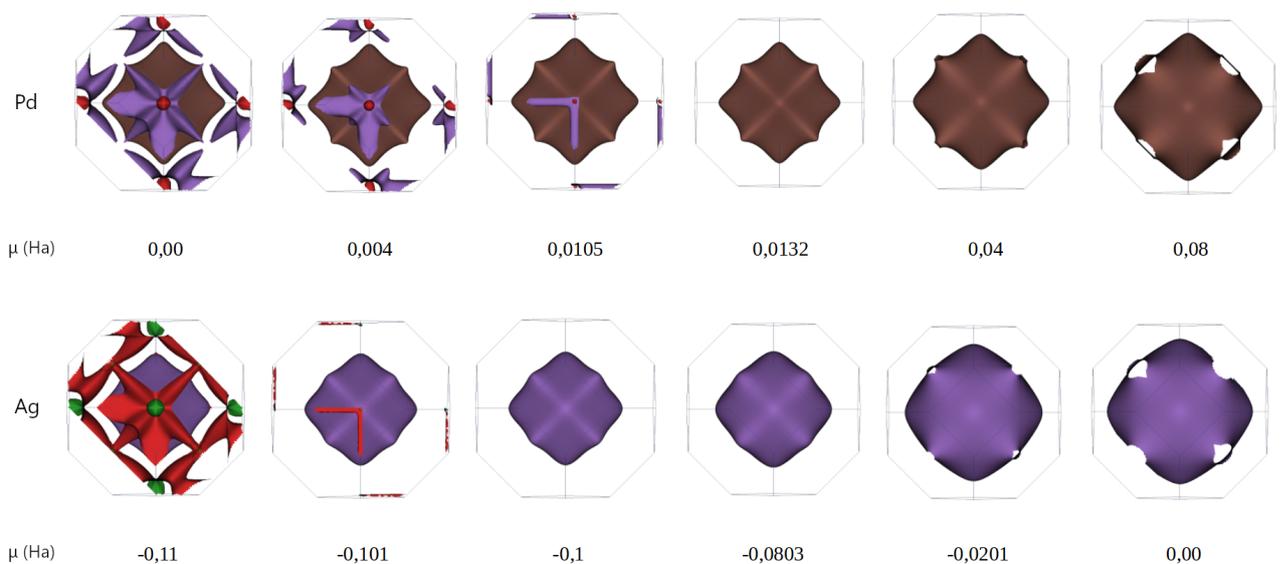


FIGURE 3.8 – Surfaces de Fermi du palladium (en haut) et de l'argent (en bas) suivant le modèle des bandes rigides

L'analyse de Ziman (1.3.2) sur le lien entre l'évolution de la surface de Fermi et celle du pouvoir thermoélectrique peut être menée ici.

L'ajout, par exemple, d'argent au palladium pur, pour former un alliage $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$, augmente l'aire de la surface de Fermi des bandes s et diminue celle des bandes d . Ce processus met en jeu deux contributions distinctes au pouvoir thermoélectrique : celle des bandes s qui diminue le coefficient de Seebeck et celle des bandes d qui l'augmente. Le minimum du coefficient de Seebeck correspond à peu près au moment où disparaissent la surface de Fermi des bandes d et sa contribution positive au pouvoir thermoélectrique.

Ce modèle des bandes rigides surestime cependant la contribution positive des bandes d vis-à-vis de celle des bandes s en raison du fait que les temps de vie des électrons ne sont pas pris en compte. Ces temps de vie ne sont effectivement pas les mêmes pour les électrons s et d , ce qui sera abordé dans la section 3.9.1. Cette surestimation des bandes d explique la valeur positive du coefficient de Seebeck du palladium pur obtenue ci-dessus (3.7) et qui ne correspond pas à la réalité.

Le calcul du pouvoir thermoélectrique avec le modèle basique des bandes rigides permet donc déjà d'expliquer la forme générale de la courbe expérimentale, malgré des valeurs assez éloignées de l'expérience. Des méthodes plus précises sont donc nécessaires afin d'obtenir des résultats plus quantitatifs.

3.4 La formule de Kelvin : une première approximation

3.4.1 Présentation de la méthode

La première approximation qui a été utilisée avec la méthode des structures spéciales quasi-aléatoires est celle de la *mobilité électronique constante*. Il s'agit ici de considérer que le produit $\mathbf{v}_{n\mathbf{k}}\mathbf{v}_{n\mathbf{k}}\tau_{n\mathbf{k}}$ est uniforme (il sera noté $\tau\mathbf{v}^2$). Ainsi, la fonction de transport $\sigma(\varepsilon)$ (1.29) se réduit à une forme bien plus simple

$$\sigma(\varepsilon) = \tau\mathbf{v}^2 \sum_n \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\mathbf{k}}) \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} \quad (3.1)$$

dans laquelle apparaît la densité d'états $D(\varepsilon)$.

$$D(\varepsilon) = \sum_n \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\mathbf{k}}) \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} \quad (3.2)$$

Celle-ci est directement proportionnelle à la fonction de transport de telle façon que

$$\boldsymbol{\sigma}(\varepsilon) = \tau \mathbf{v}^2 D(\varepsilon) \quad (3.3)$$

En reprenant la méthode des coefficients de Onsager (1.33) on exprime alors le pouvoir thermoélectrique de la manière suivante :

$$S_K = \frac{L^{12}}{L^{11}} \quad (3.4)$$

$$= - \frac{1}{eT} \frac{\mathcal{L}^{(1)}}{\mathcal{L}^{(0)}} \quad (3.5)$$

$$= - \frac{1}{eT} \frac{\int d\varepsilon (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon}\right) \boldsymbol{\sigma}(\varepsilon)}{\int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon}\right) \boldsymbol{\sigma}(\varepsilon)} \quad (3.6)$$

$$= - \frac{1}{eT} \frac{\int D(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon}{\int D(\varepsilon) \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon} \quad (3.7)$$

Cette formule 3.7 est appelée **loi de Kelvin** et a l'avantage de ne dépendre que de la densité d'états pour récupérer les informations nécessaires au calcul du pouvoir thermoélectrique.

Or la densité d'états d'un alliage de type $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ peut être calculée directement par un calcul *ab initio* avec VASP, à partir d'une supercellule SQS. Ci-dessous, dans la figure 3.9, voici un exemple de structure spéciale quasi-aléatoire de l'alliage $\text{Pd}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}$ avec 60 atomes dans la supercellule : soit 12 atomes de palladium (en bleu) et 48 atomes d'argent (en gris).

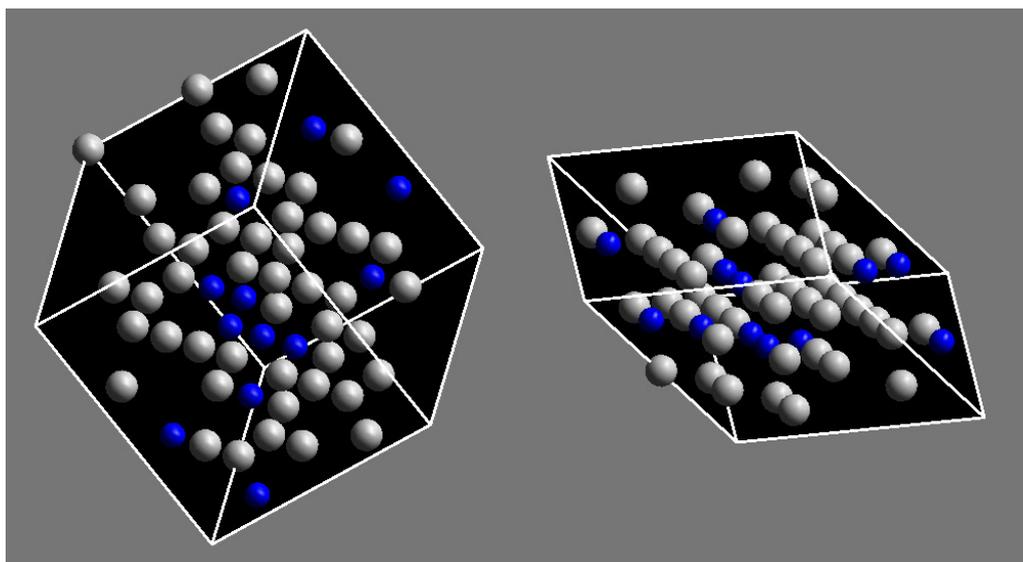


FIGURE 3.9 – Illustration d'une structure spéciale quasi-aléatoire de l'alliage $Pd_{0,2}Ag_{0,8}$ avec 60 atomes par maille

Comme nous pouvons le voir sur les graphes suivants (3.10, 3.11 et 3.12), la densité d'états calculée avec VASP, avec une structure SQS de 60 atomes, a une allure très proche des valeurs expérimentales : elle est donc exploitable pour appliquer cette nouvelle approximation qu'est la loi de Kelvin.

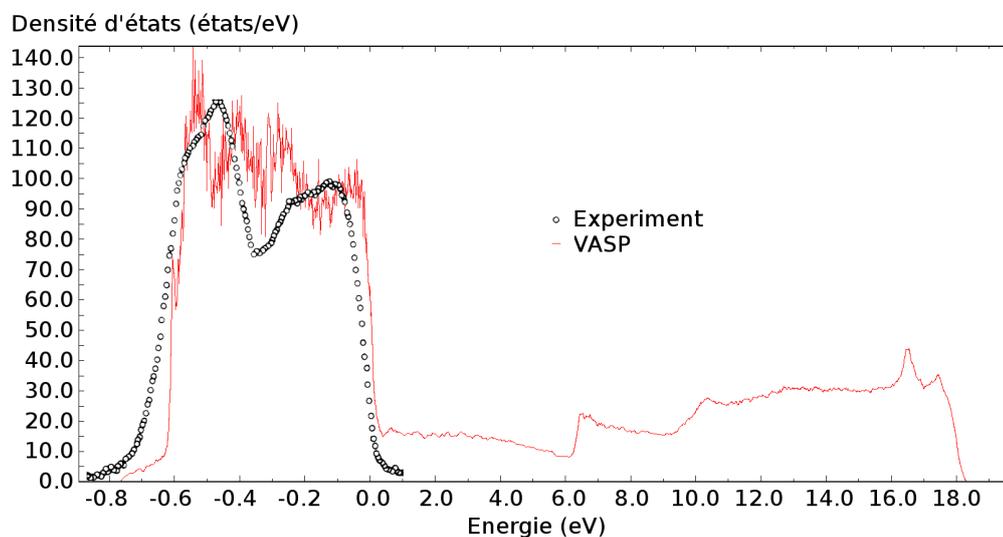


FIGURE 3.10 – Densité d'états de l'alliage $Pd_{0,6}Ag_{0,4}$: valeurs expérimentales (spectrométrie photoélectronique X [Hüfner et al., 1973]) en noir, calculs avec VASP en rouge

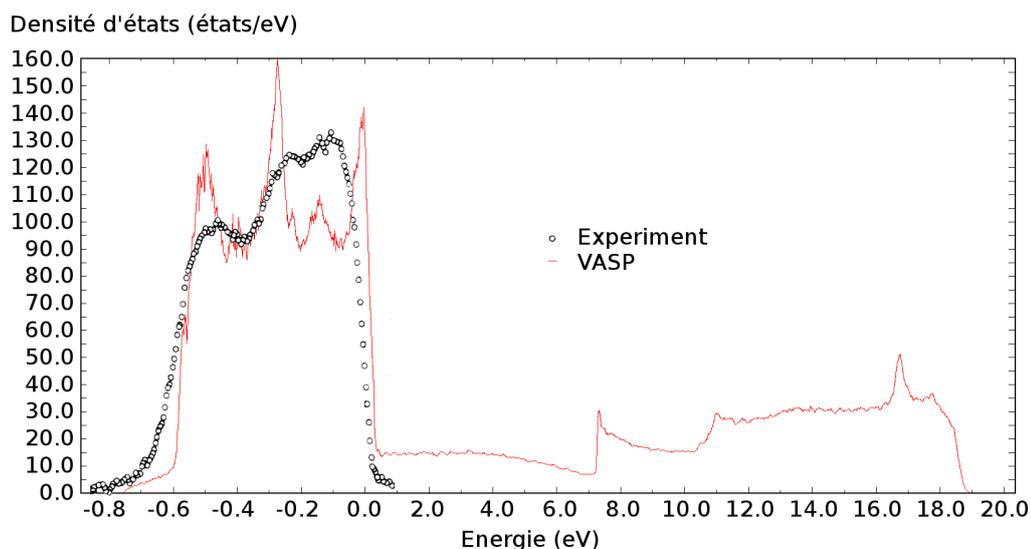


FIGURE 3.11 – Densité d'états de l'alliage $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$: valeurs expérimentales (spectrométrie photoélectronique X [Hüfner et al., 1973]) en noir, calculs avec VASP en rouge

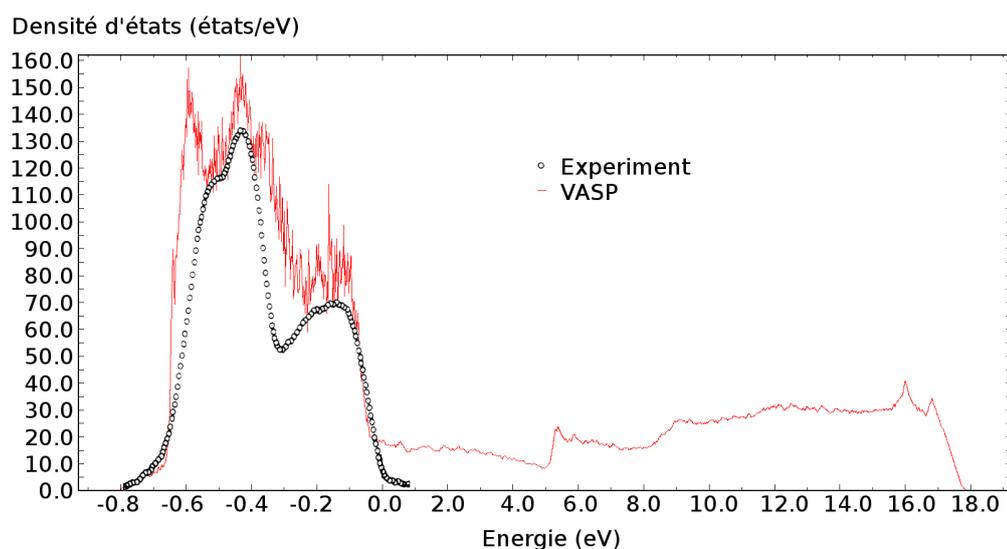


FIGURE 3.12 – Densité d'états de l'alliage $Pd_{0,3}Ag_{0,7}$: valeurs expérimentales (spectrométrie photoélectronique X [Hüfner et al., 1973]) en noir, calculs avec VASP en rouge

Même si l'allure générale de la densité d'états calculée par VASP suit les valeurs expérimentales, ses oscillations sont très intenses et risquent de donner des coefficients de Seebeck avec une grande variance. Il est donc judicieux de lisser ces courbes afin d'adoucir les variations du pouvoir thermoélectrique liées à celles du niveau de Fermi. L'existence de ces oscillations provient de la densité du maillage de la zone de Brillouin, qui est limitée par la puissance de calcul disponible : le lissage de ces courbes ne représente donc pas une perte d'informations physiques mais plutôt une correction appliquée à des artéfacts de calcul.

Les deux graphes suivants (figure 3.13) montrent la densité d'états de l'alliage Pd_xAg_{1-x} lissée avec un filtre de Savitzky-Golay [Savitzky and Golay, 1964] (en vert) et des filtres de Gauss avec différents écarts types, appelés « sigma », (en niveaux de rouge).

Le filtre finalement choisi pour les calculs est un filtre de Gauss avec un écart type de 3 états/eV.

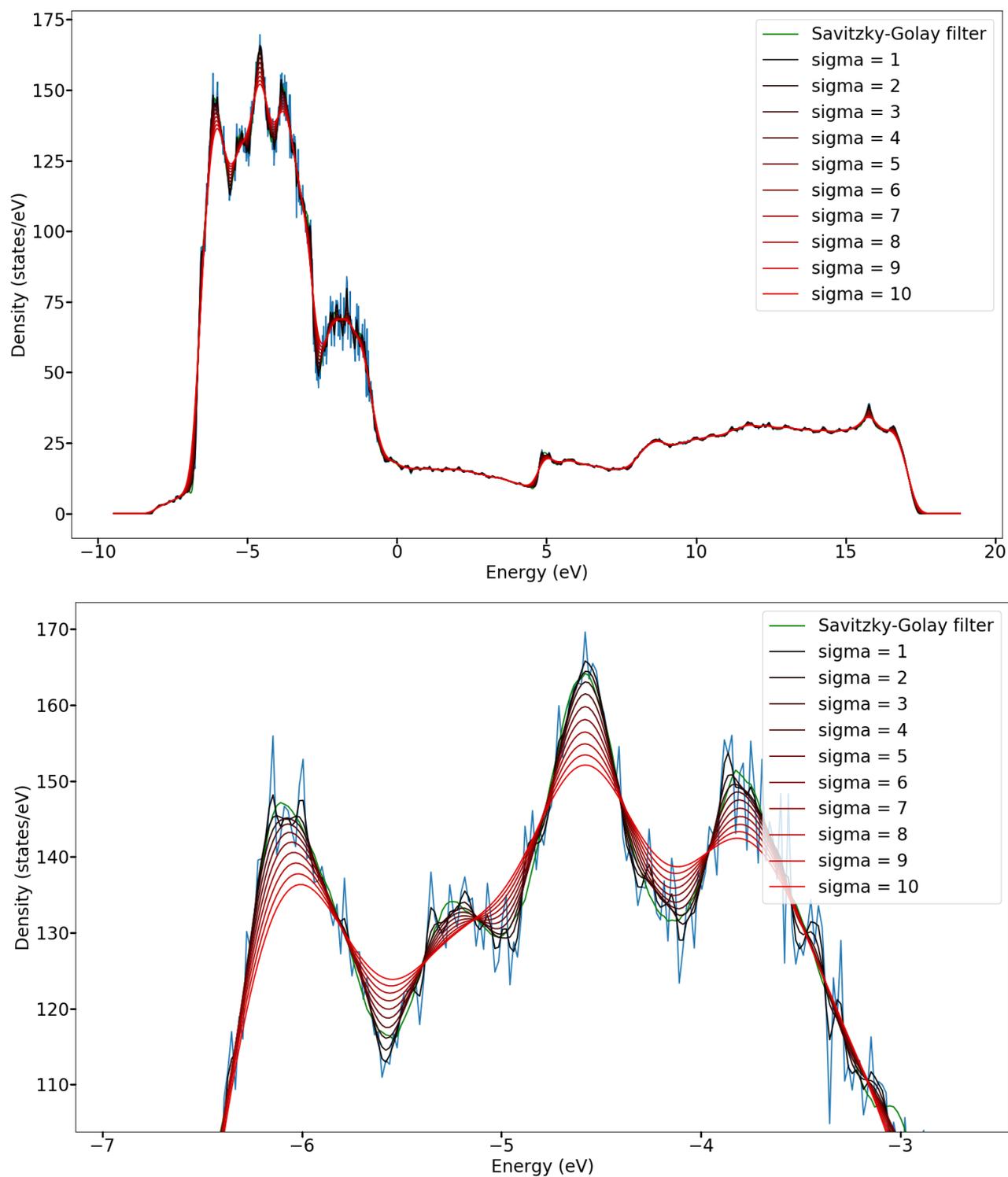


FIGURE 3.13 – Densité d'états de l'alliage $Pd_{0,2}Ag_{0,8}$ en bleu avec un filtre de Savitzky-Golay (en vert) et différents filtres gaussiens (en nuances de rouge). La figure du bas est un grossissement de celle du haut.

3.4.2 Présentation des résultats

L'utilisation de la formule de Kelvin présente donc l'avantage d'obtenir le coefficient de Seebeck directement à partir de la densité d'états, obtenue de manière très précise avec VASP. Elle donne les résultats suivants.

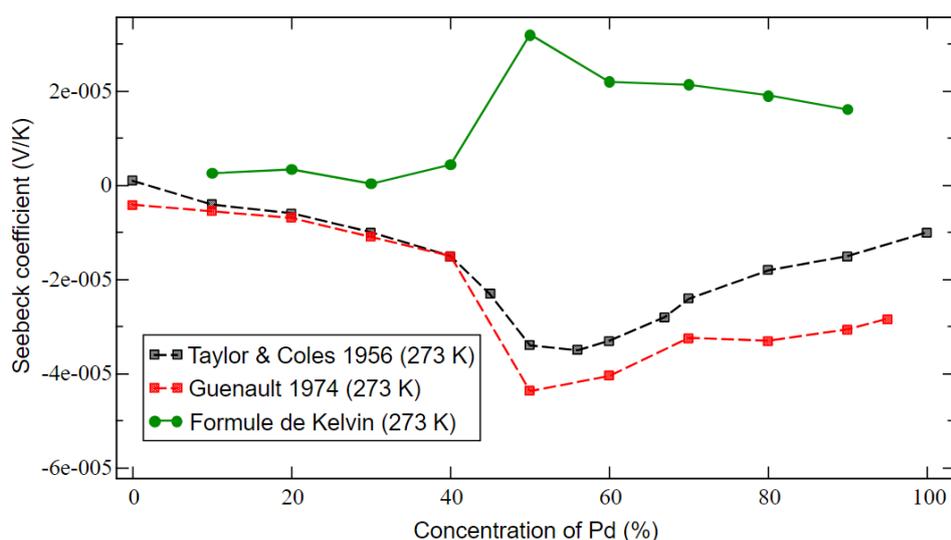


FIGURE 3.14 – Pouvoir thermoélectrique de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium avec la formule de Kelvin

Les valeurs du pouvoir thermoélectrique avec la formule de Kelvin se montrent très éloignées des valeurs expérimentales, leur signe étant notamment positif. Ce comportement, pour le moins éloigné de la réalité expérimentale, du coefficient de Seebeck calculé selon l'approximation de la formule de Kelvin est étudié plus en détail dans la section suivante.

3.4.3 Analyse de la formule de Kelvin

Un moyen de vérifier la validité de la formule de Kelvin (3.7) est d'étudier la relation 3.3, entre la densité d'états et la fonction de transport, sur laquelle elle est basée.

Sur les figures 3.15 et 3.16 ci-dessous deux zones ont pu être délimitées : une zone dans laquelle la densité d'état projetée sur les orbitales s est majoritaire (« s orbitals » en vert à droite) et une zone

dans laquelle la densité d'état projetée sur les orbitales d est majoritaire (« d orbitals » en rouge à gauche).

La figure 3.15 suivante affiche la fonction de transport (en rouge), calculée à partir d'une supercellule SQS de 60 atomes avec BoltzTraP2, et la densité d'états totale (en noir), calculée à partir d'une supercellule SQS de 60 atomes avec VASP, d'un alliage de palladium-argent avec 20% de palladium et 80% d'argent.

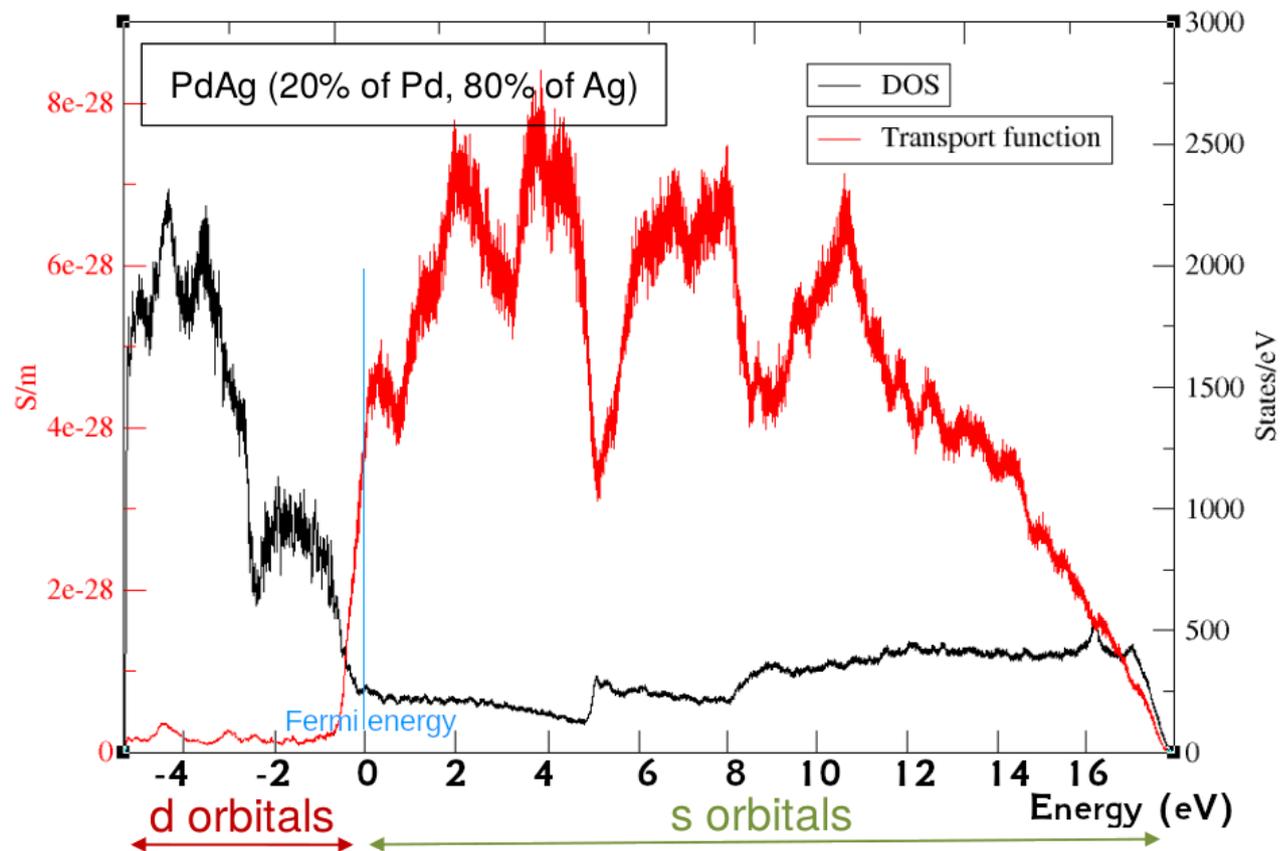


FIGURE 3.15 – Fonction de transport et densité d'états de l'alliage $Pd_{0,2}Ag_{0,8}$

La région dans laquelle les valeurs de la fonction de transport sont les plus élevées correspond à un transport électronique plus grand et se situe dans les orbitales s . Cela signifie que les porteurs de charge de cet échantillon de $Pd_{0,2}Ag_{0,8}$ sont majoritairement des électrons de la couche s .

La figure 3.16 qui suit affiche, elle, la fonction de transport (en rouge), calculée à partir d'une supercellule SQS de 60 atomes avec BoltzTraP2, et la densité d'états totale (en noir), calculée à partir d'une supercellule SQS de 60 atomes avec VASP, d'un alliage de palladium-argent avec 90% de palladium et 10% d'argent.

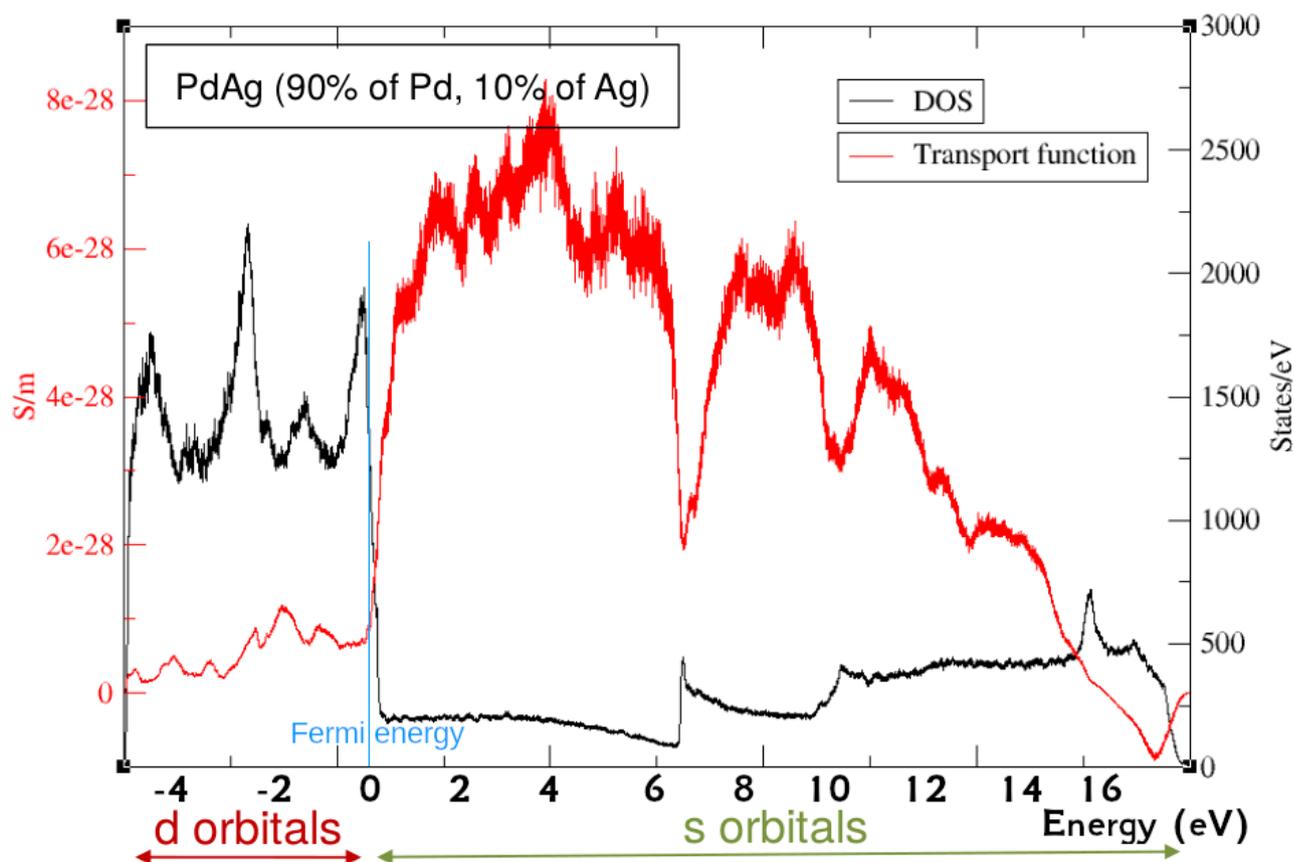


FIGURE 3.16 – Fonction de transport et densité d'états de l'alliage $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$

La région dans laquelle les valeurs de la fonction de transport sont les plus élevées correspond encore aux orbitales s . Ainsi les porteurs de charge de cet échantillon de $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$ sont encore majoritairement des électrons de la couche s . Cependant, la valeur de la fonction de transport dans les orbitales d est légèrement plus élevée ici (où le palladium est majoritaire) que sur la figure précédente (où l'argent était majoritaire). Cela signifie que les électrons d du palladium sont davantage porteurs de charge que ceux de l'argent.

On observe que dans les deux cas les deux courbes de la fonction de transport et de la densité d'états ne sont pas proportionnelles. La relation 3.3 ne s'applique donc pas ici, la formule de Kelvin est donc inadaptée dans notre cas et ne constitue pas une méthode recevable.

3.5 La formule de Mott dans l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA) : des premiers résultats convainquants

3.5.1 Présentation de la méthode

Dans un deuxième temps, le pouvoir thermoélectrique a été calculé avec le code BoltzTraP2 en utilisant l'approximation du temps de relaxation constant, c'est-à-dire pour $\tau_{nk} = \tau$ constant. La méthode SQS a été utilisée pour reproduire les résultats expérimentaux [Guénault, 1974] de l'évolution du pouvoir thermoélectrique d'un alliage de palladium–argent en fonction de la teneur en palladium.

Une première étude de convergence par rapport au nombre de points k dans la (première) zone de Brillouin a donné les résultats de la figure 3.17.

Trois calculs ont d'abord été menés avec trois différentes tailles de grille dans la zone de Brillouin : $8 \times 8 \times 8$ points k (courbe verte), $12 \times 12 \times 12$ points k (courbe orange) et $15 \times 15 \times 15$ points k (courbe violette); la puissance de calcul nécessaire pour utiliser une taille de grille encore plus importante dépassant les ressources disponibles. Les résultats sont superposés avec une courbe expérimentale publiée par Taylor et Coles en 1956 [Taylor and Coles, 1956] (en noir).

Logiquement, la courbe avec $12 \times 12 \times 12$ points k se rapproche bien mieux de la courbe expérimentale que la courbe avec $8 \times 8 \times 8$ points k car la précision de l'échantillonnage de la zone de Brillouin est meilleure. La courbe avec $15 \times 15 \times 15$ points k en revanche est très proche de la courbe avec $12 \times 12 \times 12$ points k (seul le point à 90 % de palladium varie nettement) ce qui montre une convergence des résultats en fonction du nombre de points k .

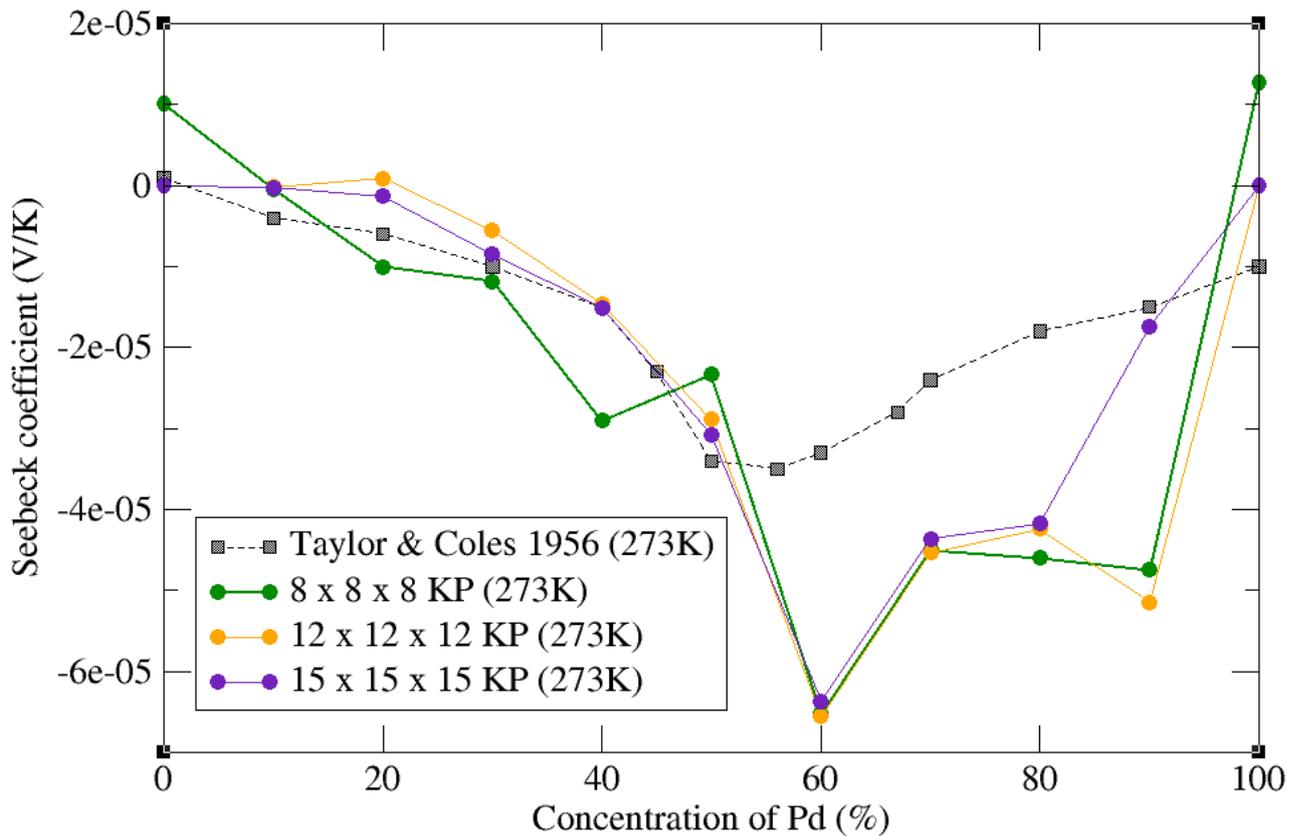


FIGURE 3.17 – Pouvoir thermoélectrique de l’alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium, dans l’approximation du temps de relaxation constant, avec différents échantillonnages de la zone de Brillouin

3.5.2 Présentation des résultats

La méthode de l’approximation du temps de relaxation constant permet de s’affranchir du problème de la détermination du temps de relaxation des électrons, c’est donc la première méthode étudiée à présent.

La courbe du coefficient Seebeck en fonction de la concentration en palladium, dans l’approximation du temps de relaxation constant, sur un maillage de $15 \times 15 \times 15$ points k dans la zone de Brillouin, est présentée sur la figure suivante. Elle est superposée avec la courbe expérimentale publiée par Taylor et Coles en 1956 [Taylor and Coles, 1956] (en noir) et une seconde courbe expérimentale publiée par Guénault en 1974 [Guénault, 1974] (en rouge).

La différence entre ces deux courbes expérimentales est que la première (Taylor et Coles) a été réalisée à 273 K quand la seconde (Guénault) a été réalisée à basse température, entre 1.5 K et 9 K, zone où la diffusion par les phonons est négligeable [Guénault, 1974], puis ramenée à 273 K : les résultats du travail de Guénault donnant le coefficient de Seebeck par unité de température,

ramener ces résultats à 273 K revient à les multiplier par 273. Cette opération est possible car la formule de Mott (1.35) s'applique et montre que le pouvoir thermoélectrique est proportionnel à la température.

La courbe de Guénault exprimée à 273 K n'est donc valide que si la diffusion par les phonons est effectivement négligeable devant les autres formes de diffusion à 273 K, ce qui n'est pas le cas *a priori*. La différence entre la courbe de Taylor et Coles et celle de Guénault tient donc peut-être de la négligence de la diffusion par les phonons à 273 K.

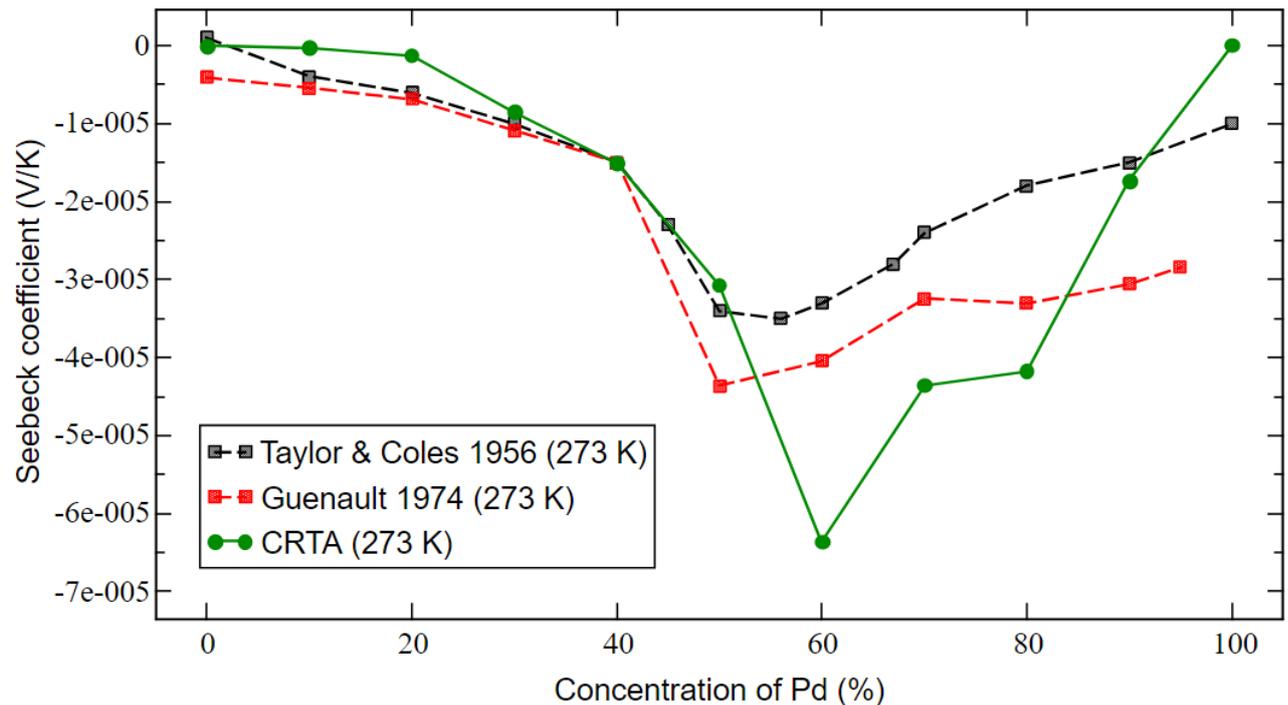


FIGURE 3.18 – Pouvoir thermoélectrique de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium, dans l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA) et selon les valeurs expérimentales de Taylor et Coles et de Guénault, à 273 K

On observe que les valeurs calculées sont plus proches des valeurs expérimentales de Taylor et Coles dans la zone où l'argent est majoritaire (à gauche) que dans celle où il est minoritaire (à droite). Or, en remarquant que les deux courbes expérimentales sont bien plus proches l'une de l'autre dans la partie concentrée en argent que dans la partie concentrée en palladium, il est vraisemblable de supposer que l'impact des interactions électron-phonon est plus important dans les alliages où le palladium est majoritaire. Par conséquent il est possible que la négligence de ces interactions favorise la plus grande différence qui est observée entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales dans cette zone concentrée en palladium.

D'autre part, dans la figure 3.19 ci-dessous, la courbe expérimentale à 1000 K (en bleu), obtenue par Ho, Bogaard, Chi, Havill et James en 1993 [Ho et al., 1993], a permis de se rendre compte que la

forme générale de la courbe reste la même lorsque la température augmente. Le minimum présent autour du point correspondant à 50 % de palladium sur la courbe expérimentale apparaît simplement décalé vers la zone riche en palladium, autour du point correspondant à 60 % de palladium, par rapport aux courbes expérimentales à 273 K.

La courbe obtenue par le calcul, dans l'approximation du temps de relaxation constant sur un maillage de $15 \times 15 \times 15$ points k dans la zone de Brillouin, à 1000 K (en jaune), présente quant à elle un minimum autour du point correspondant à 70 % de palladium. Tout comme la courbe calculée à 273 K, elle s'éloigne bien plus de la courbe expérimentale pour les alliages riches en palladium que pour les alliages riches en argent.

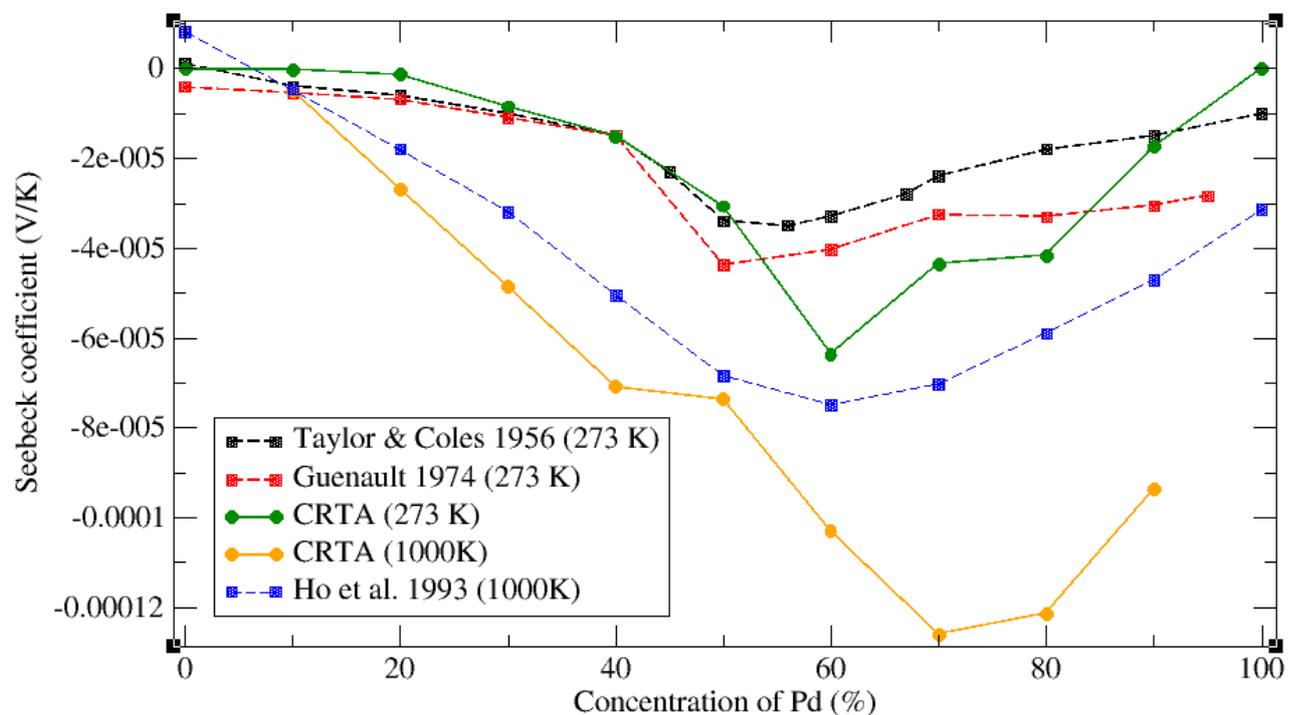


FIGURE 3.19 – Pouvoir thermoélectrique de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium, expérimentalement et dans l'approximation du temps de relaxation constant, à 273 K et à 1000 K

Ces résultats donnent déjà une vision qualitative mais rudimentaire de l'évolution du pouvoir thermoélectrique en fonction de la concentration en palladium. Les valeurs du coefficient de Seebeck restent cependant trop difficilement prédictibles car elle sont encore trop éloignées des valeurs expérimentales pour les alliages riches en palladium. Il est donc nécessaire de se pencher sur une autre approximation que celle du temps de relaxation constant.

3.6 La formule de Mott dans l'approximation du libre parcours moyen constant (CMFP) : une description insuffisante

3.6.1 Présentation de la méthode

Dans un troisième temps, le pouvoir thermoélectrique a été calculé avec l'approximation du libre parcours moyen constant stipulant que le produit $v_{nk}\tau_{nk}$ est uniforme et représenté le libre parcours moyen noté λ . Cette approximation implique que le temps de relaxation τ_{nk} soit inversement proportionnel à la vitesse de groupe v_{nk} .

Or cette condition ne correspond pas à ce qui est observé sur les structures de bandes et fonctions spectrales des alliages de palladium-argent.

La figure 3.20 montre par exemple la structure de bandes du palladium pur avec les caractères orbitaux. Les électrons des bandes d présentent des vitesses de groupe globalement inférieures aux vitesses de groupe des électrons des bandes p et s , en témoignent les différences de pentes des courbes associées.

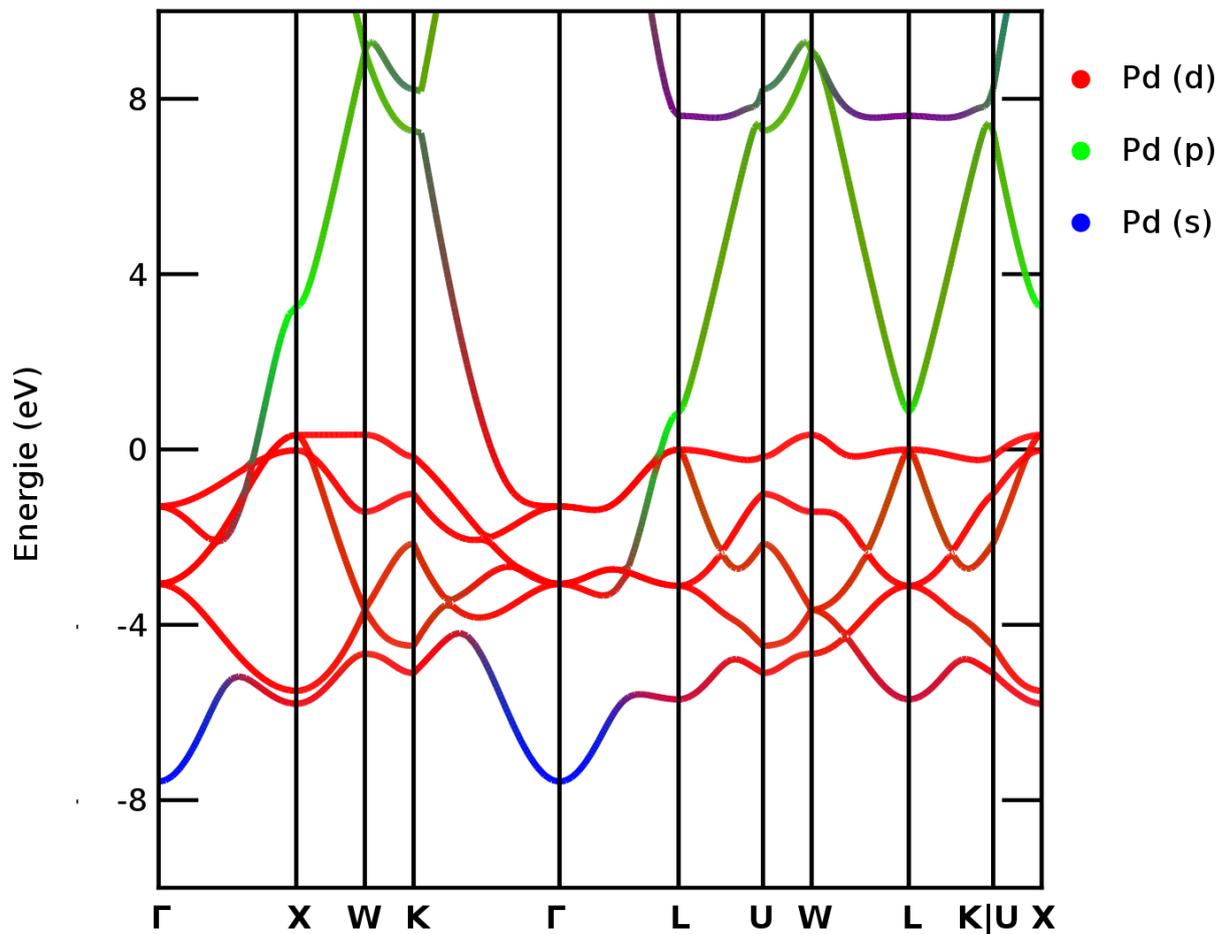


FIGURE 3.20 – Structure de bande du palladium pur avec les caractères orbitales

La figure 3.21, quant à elle, montre la fonction spectrale d'un alliage riche en palladium ($\text{Pd}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}$) calculée avec le code *Full-Potential Local-Orbital minimum-basis (FPLO)*, basé sur la méthode KKR-CPA (présentée dans le chapitre deux). Les largeurs de bande qui apparaissent plus ou moins selon les bandes sont inversement proportionnelles au temps de vie des électrons et donc au temps de relaxation τ_{nk} .

Ainsi, par comparaison avec la figure précédente il est possible de se rendre compte que les bandes *d* sont associées à des temps de relaxation plus petits que ceux des bandes *s* et *p*.

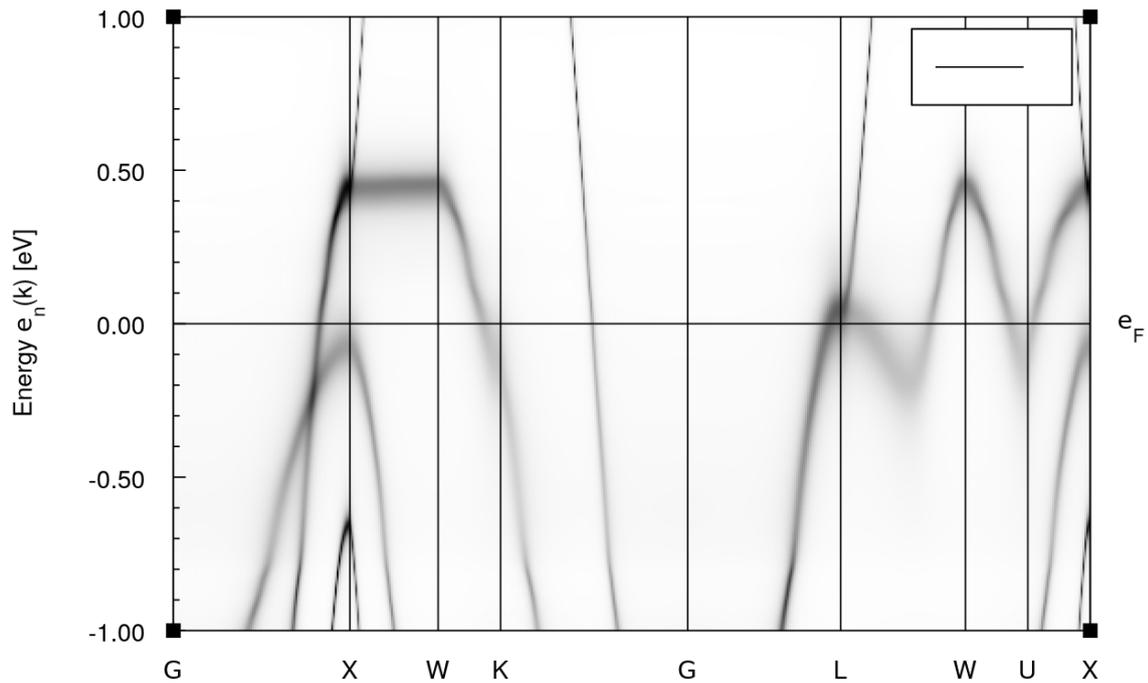


FIGURE 3.21 – Fonction spectrale de l'alliage $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$

Par conséquent, la comparaison des bandes d et $s-p$ des alliages de palladium-argent semble montrer que le temps de relaxation n'est pas inversement proportionnel à la vitesse de groupe, tel qu'il est présenté dans l'approximation du libre parcours moyen constant. C'est en effet presque l'inverse qui semble se produire : le temps de relaxation a l'air croissant en fonction de la vitesse de groupe.

3.6.2 Présentation des résultats

Le graphe suivant donne le pouvoir thermoélectriques des alliages de palladium-argent dans l'approximation du libre parcours moyen constant, avec les mêmes valeurs expérimentales, à 273 K.

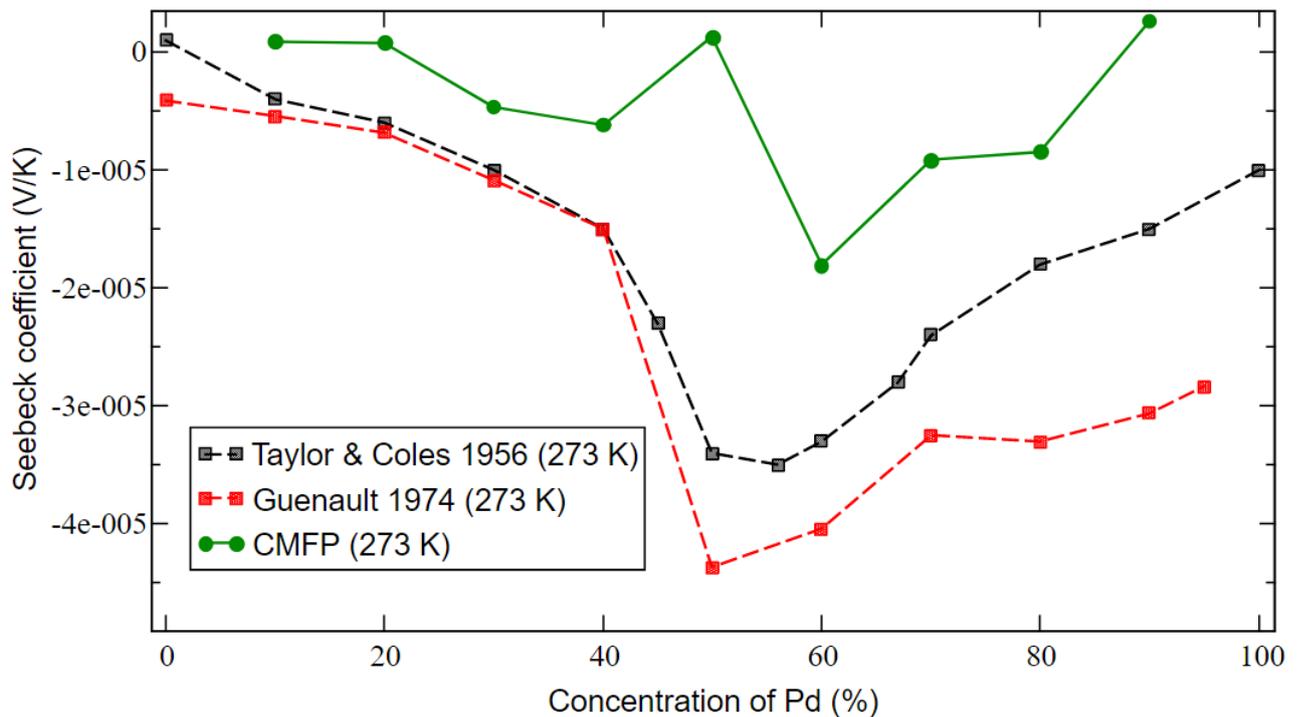


FIGURE 3.22 – Pouvoir thermoélectrique de l’alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium dans l’approximation du libre parcours moyen constant (CMFP) et selon les valeurs expérimentales de Taylor et Coles et de Guénault, à 273 K

On remarque que l’approximation du libre parcours moyen constant décrit légèrement mieux la partie de la courbe des alliages riches en palladium que l’approximation du temps de relaxation constant mais reste assez éloignée de la réalité expérimentale. Sur la partie de la courbe des alliages riches en argent la description est en revanche moins bonne qu’avec l’approximation du temps de relaxation constant.

On note également que le point correspondant à une composition de 50 % d’argent et 50 % de palladium renvoie à un coefficient de Seebeck positif, ce qui est surprenant. Cette zone équiolaire présente comme une discontinuité du pouvoir thermoélectrique. Une explication probable serait de remarquer que les alliages concentrés en palladium ont des bandes d dans leur surface de Fermi, contrairement aux alliages concentrés en argent qui n’ont que des bandes s . Or l’aire des surfaces de Fermi des bandes s et d sont très différentes (3.8) ce qui induit que la variation de l’aire de la surface de Fermi des alliages riches en palladium est très différente de celle des alliages riches en argent. Donc, d’après la formule de Ziman (1.37), Cela se traduit par des pentes différentes de la courbe du pouvoir thermoélectrique. La rencontre de ces deux parties de courbe se fait dans une zone qui peut s’apparenter à une discontinuité.

Cette méthode n’est donc clairement pas acceptable pour prédire l’évolution du pouvoir thermoélectrique de l’alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la concentration en palladium. Il est par conséquent

nécessaire de se tourner vers la troisième et ultime approche *ab initio* de ces travaux de thèse : l'utilisation de la formule de Kubo-Greenwood.

3.7 La formule de Kubo-Greenwood : la meilleure approximation

3.7.1 Avant-propos : la méthode KKR-CPA avec le code FPLO

Pour calculer le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique en utilisant la formule de Kubo-Greenwood il était d'abord prévu d'utiliser le code FPLO dont il avait été nécessaire de modifier le code source afin de :

- créer un maillage régulier qui couvre la zone de Brillouin pour l'intégration et contrôler sa taille;

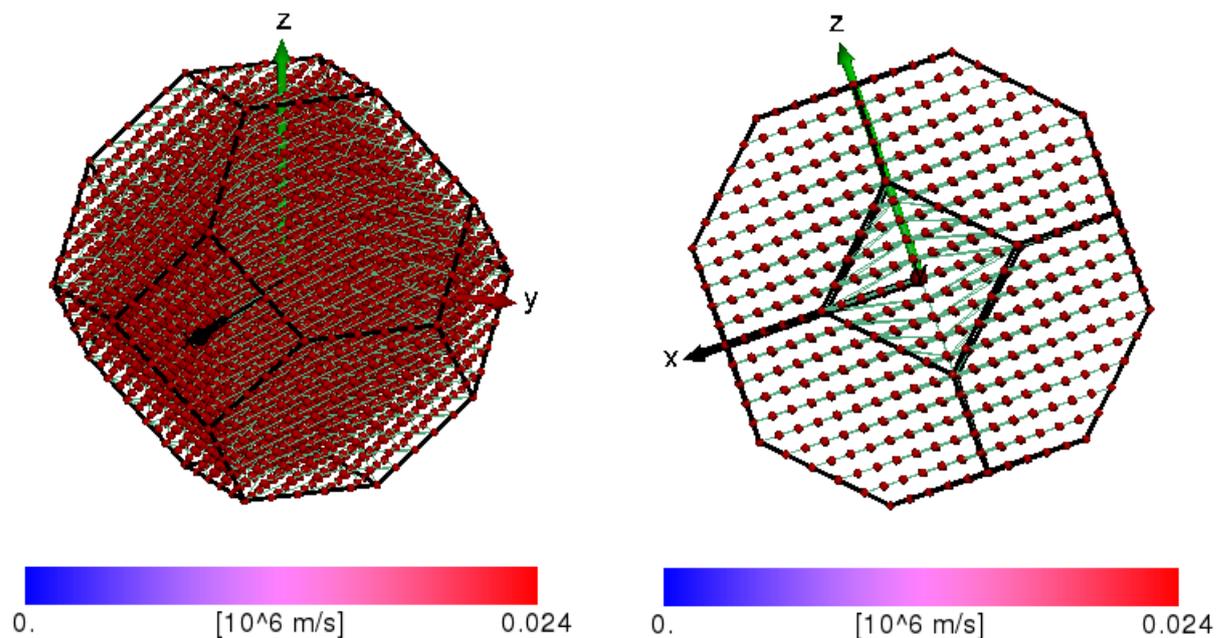


FIGURE 3.23 – Maillage généré dans la zone de Brillouin

- réaliser l'intégration seulement sur la surface de Fermi, ce qui réduit le nombre total de points sur lesquels effectuer l'intégration, la taille du fichier de données et donc le temps de calcul;
- calculer la valeur de la fonction de Green seulement pour les bandes les plus importantes, ce qui réduit aussi la taille du fichier de données et le temps de calcul;
- extraire les parties réelle et imaginaire de la fonction de Green pour chaque bande.

Ensuite, la conductivité électrique et le coefficient de Seebeck du matériau étaient calculés en se basant sur la formule de Kubo-Greenwood. Le code python réalisant le calcul avait été parallélisé afin de maximiser sa vitesse d'exécution.

Malheureusement la méthode ne s'est pas avérée concluante et a été mise de côté car elle provoquait de trop nombreux problèmes pratiques de debugging et de traitements post-simulation très chronophages. De plus les résultats se sont avérés instables.

3.7.2 Présentation de la méthode finalement utilisée

Une seconde méthode permettant de calculer le pouvoir thermoélectrique avec la formule de Kubo-Greenwood 2.8.2 a été utilisée à partir, cette fois-ci, de calculs utilisant le code VASP. Le protocole suivi pour aboutir aux coefficients thermoélectriques a été, pour chaque alliage, le suivant :

- on crée une supercellule avec un nombre d'atomes fixé d'une seule espèce (par exemple 100 % de palladium) et un paramètre de maille égal à celui de l'alliage recherché (par exemple l'alliage $\text{Pd}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}$);
- on crée plusieurs configurations différentes (donc plusieurs supercellules) en remplaçant aléatoirement des atomes de l'espèce de base (dans notre exemple il s'agit du palladium) par des atomes de la seconde espèce (dans notre exemple il s'agit de l'argent);
- on calcule les structures de bande et les vitesses de groupe de tous ces systèmes avec VASP, en utilisant un maillage centré autour du point Gamma;
- on déplie les bandes obtenues grâce au code *BandUP* [Medeiros et al., 2014, Medeiros et al., 2015];
- on moyenne les grandeurs calculées (densité d'états, fonction spectrale, fonction de transport, vitesse de groupe);
- on calcule les coefficients thermoélectriques avec la formule de Kubo-Greenwood et les grandeurs moyennées sur toutes les configurations.

A la différence de la méthode KKR-CPA ou de la méthode des structures spéciales quasi-aléatoires, le caractère aléatoire du système est ici représenté par les différentes configurations des supercellules qui sont calculées pour chaque alliage et moyennées. On pourra jouer sur le nombre de configurations différentes afin d'avoir de meilleures statistiques.

Il est à noter que le calcul de VASP s'établissant non pas sur une maille primitive mais sur une supercellule plus grande, les bandes qui sont calculées se retrouvent repliées sur elles-mêmes. Il est donc nécessaire de les déplier avant de les exploiter pour en extraire les grandeurs utilisées dans la formule de Kubo-Greenwood.

3.7.3 Présentation des résultats

La formule de Kubo-Greenwood donne les résultats suivants qui ont été obtenus pour un calcul de 30 configurations différentes par alliage, avec une intégration sur une zone de Brillouin dont la taille est de $15 \times 15 \times 15$ points k .

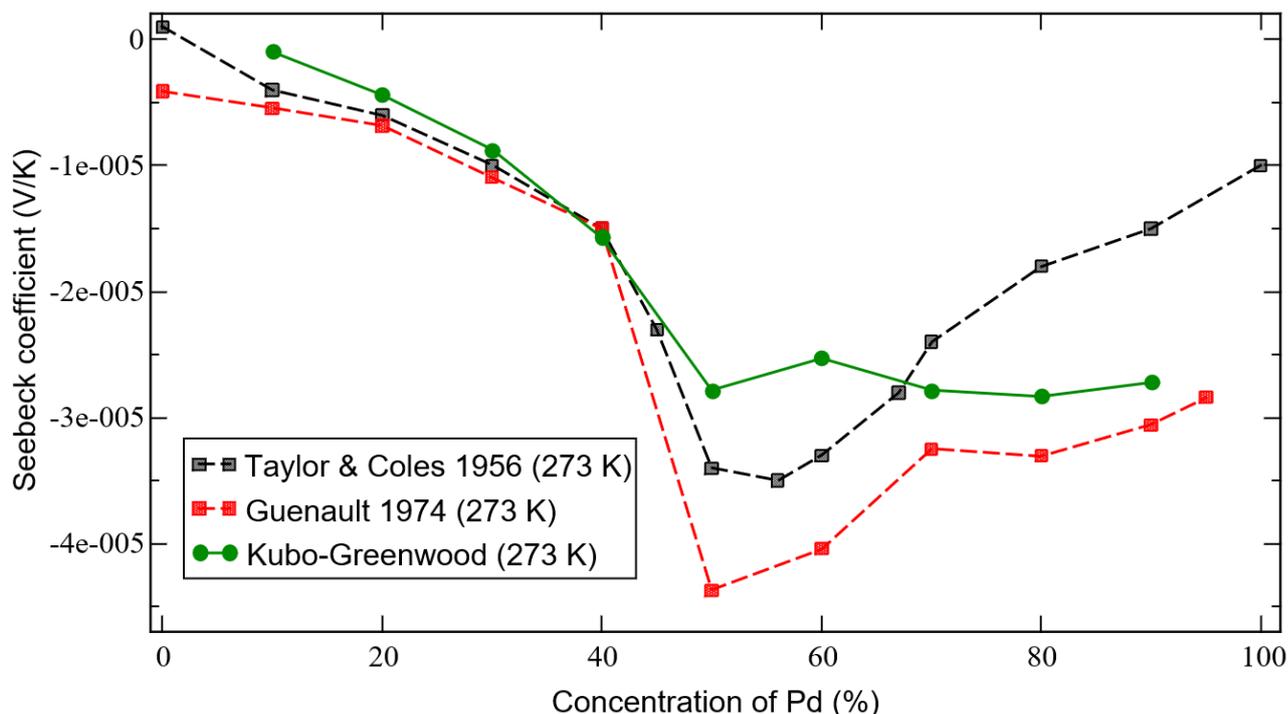


FIGURE 3.24 – Pouvoir thermoélectrique de l'alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium avec la formule de Kubo-Greenwood, à 273 K

Les valeurs du pouvoir thermoélectrique sont plutôt bonnes, par comparaison avec les autres méthodes, pour les alliages riches en argent, mais restent toutefois éloignées de l'expérience dans les alliages riches en palladium.

Ci-dessous (3.25), les différences entre l'ensemble des pouvoirs thermoélectriques de l'alliage Pd_xAg_{1-x} calculés et les valeurs expérimentales ont été tracées en fonction de la teneur en palladium. Ce graphique permet de comparer directement la proximité entre les valeurs prédites par chaque modèle et les valeurs mesurées expérimentalement : plus les valeurs prédites sont proches des valeurs expérimentales et plus les valeurs des différences affichées ci-dessous se retrouvent proches de 0.

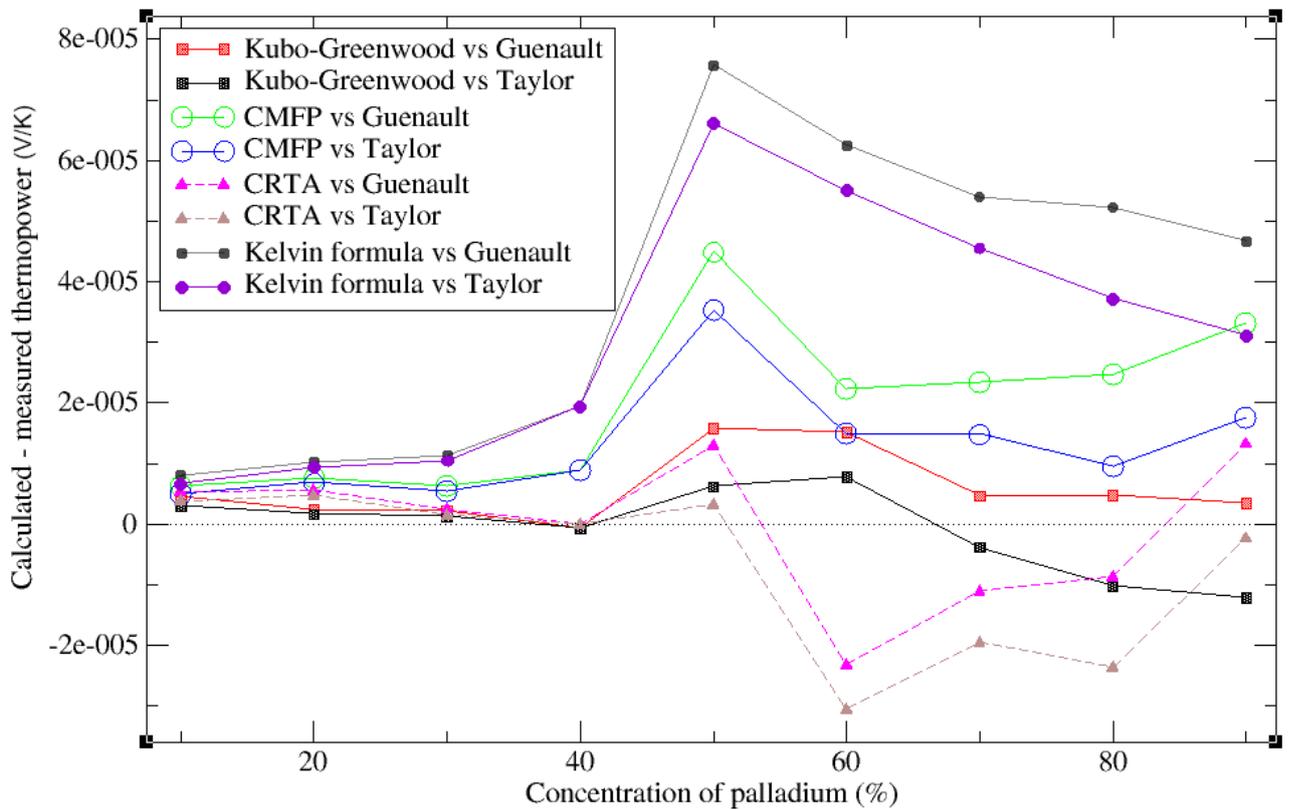


FIGURE 3.25 – Différences entre les pouvoirs thermoélectriques calculés et mesurés de l’alliage Pd_xAg_{1-x} en fonction de la teneur en palladium, à 273 K

Dans l’ensemble, les valeurs prédites par la méthode de Kubo-Greenwood apparaissent ainsi plus proches des valeurs expérimentales que celles des autres modèles.

Cette méthode de Kubo-Greenwood est néanmoins limitée par la puissance de calcul qui ne permet pas d’utiliser des supercellules plus grandes et donc d’obtenir une meilleure convergence : les résultats présentés ci-contre subissent en effet encore des variations jusqu’à plus ou moins $5 \mu V/K$ à chaque nouveau calcul.

3.8 La densité d’états électroniques de l’alliage Pd_xAg_{1-x} et le rôle de son orbitale d

Les figures 3.26 et 3.27 ci-dessous montrent des densités d’états d’alliages Pd_xAg_{1-x} projetées sur certaines orbitales des atomes de palladium et d’argent (s et d) afin d’isoler d’interpréter leur contribution.

Cependant les calculs de VASP donnant ces densités d'états étant basés sur la méthode des *ondes augmentées par projecteurs* (*projector augmented waves*, PAW) qui intègre la fonction d'onde sur des sphères centrées sur les positions des atomes. Comme tout l'espace n'est pas compris dans ces sphères, la projection de la densité d'états sur des orbitales délocalisées (qui s'étendent donc sur tout l'espace) occasionnera une perte d'information et la somme des densités d'états projetées sur ces orbitales sera inférieure à la densité d'états totale : c'est le cas ici des orbitales *s* (et des orbitales *p* qui ne sont pas affichées ici mais qui présentent des valeurs de densité d'état du même ordre de grandeur que les orbitales *s*). Les orbitales localisées (occupant seulement un espace autour de l'atome) seront donc moins concernées par cette perte d'information : c'est le cas ici des orbitales *d*.

Ainsi les valeurs (en nombres d'états par électronvolt) que l'on lit sur la figure pour les orbitales *s* (courbes rouge et verte) apparaissent faibles (environ 1 eV) par rapport à la valeur de la densité d'états totale (environ 20 eV) car ce sont des valeurs de densités d'états projetées.

Lorsque l'argent est majoritaire dans l'alliage, le niveau de Fermi se situe encore dans l'orbitale *s*, comme on le voit sur la figure 3.26 ci-dessous où il correspond à l'abscisse 0 eV, et coupe la densité d'états totale (DOS) au niveau des orbitales *s* du palladium et de l'argent. La courbe noire représente la densité d'état totale de l'alliage Pd_xAg_{1-x} .

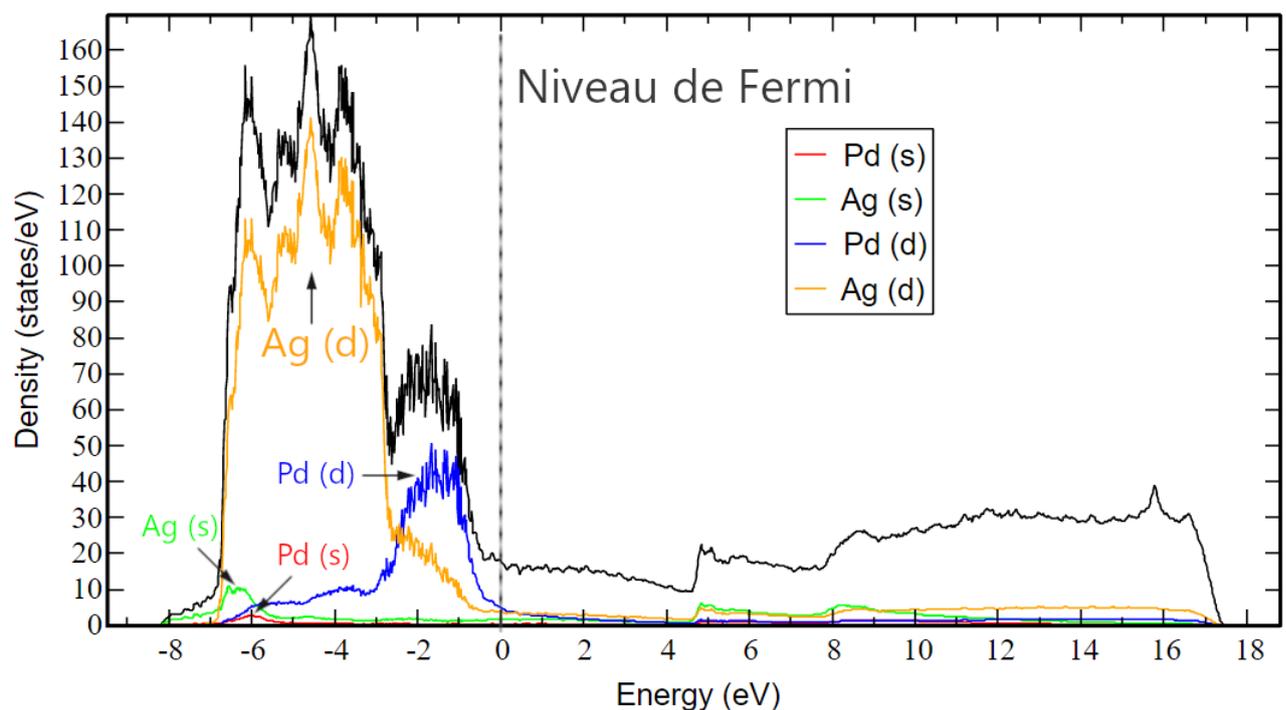


FIGURE 3.26 – Densité d'états totale (en noir) et orbitales *s* et *d* de l'alliage Pd_xAg_{1-x} pour 20% de palladium

Par contre lorsque le palladium devient majoritaire dans l'alliage le niveau de Fermi se situe dans

l'orbitale d , comme on le voit sur la figure 3.27 ci-dessous. Dans ce cas-là on remarque que la pente de la densité d'états au niveau de Fermi est bien plus forte que dans le cas précédent, donc une légère variation du niveau de Fermi engendre une plus grande variation de la valeur de la densité d'états. Or d'après la formule de Mott (1.34) le pouvoir thermoélectrique dépend directement de la densité d'états à travers l'expression de la dérivée logarithmique de la fonction de transport. Donc cette plus grande variation de la DOS autour du niveau de Fermi peut se matérialiser par une plus grande variation du pouvoir thermoélectrique.

Ainsi la sensibilité du pouvoir thermoélectrique aux valeurs du niveau de Fermi est potentiellement bien plus grande dans la partie « palladium » de la courbe que dans la partie « argent », ce qui peut expliquer l'écart plus important que l'on observe avec les valeurs expérimentales.

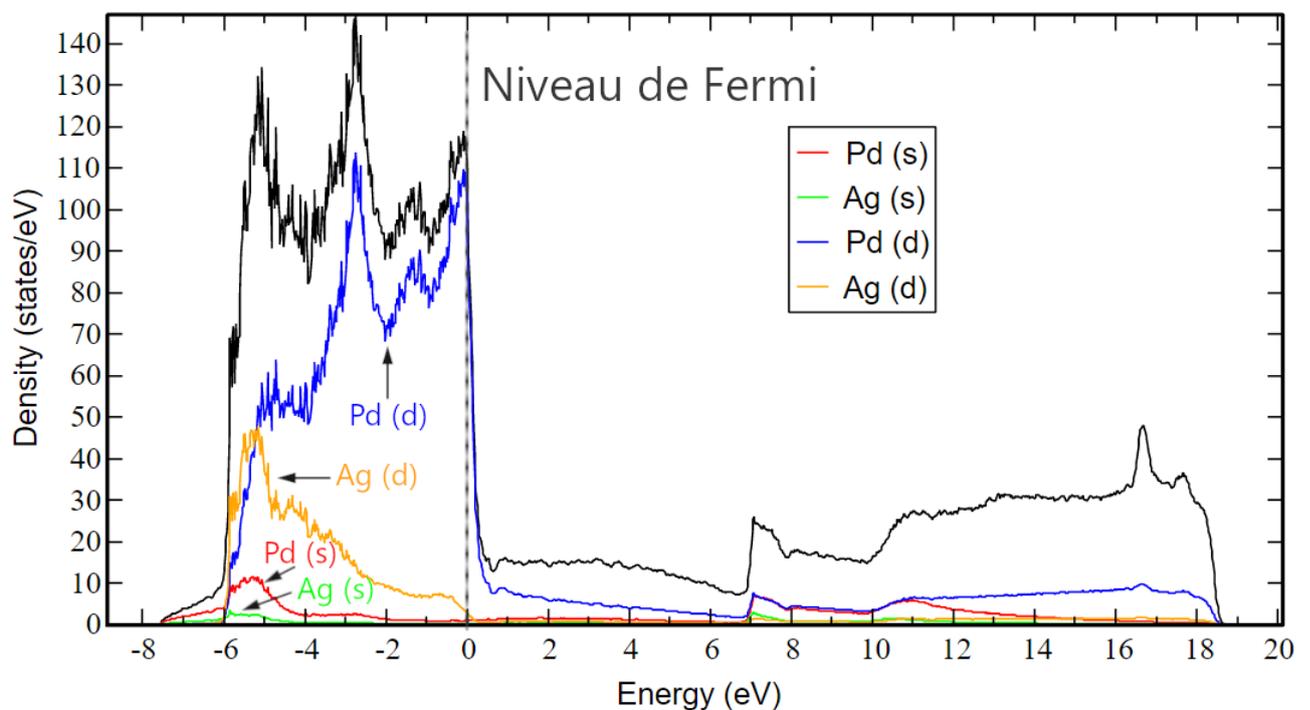


FIGURE 3.27 – Densité d'états totale (en noir) et orbitales s et d de l'alliage Pd_xAg_{1-x} pour 80% de palladium

L'évolution de la densité d'états en fonction du pourcentage de palladium que l'on voit sur le graphe suivant permet d'apprécier le décalage progressif du niveau de Fermi (à 0 eV) par rapport à la pente de la DOS.

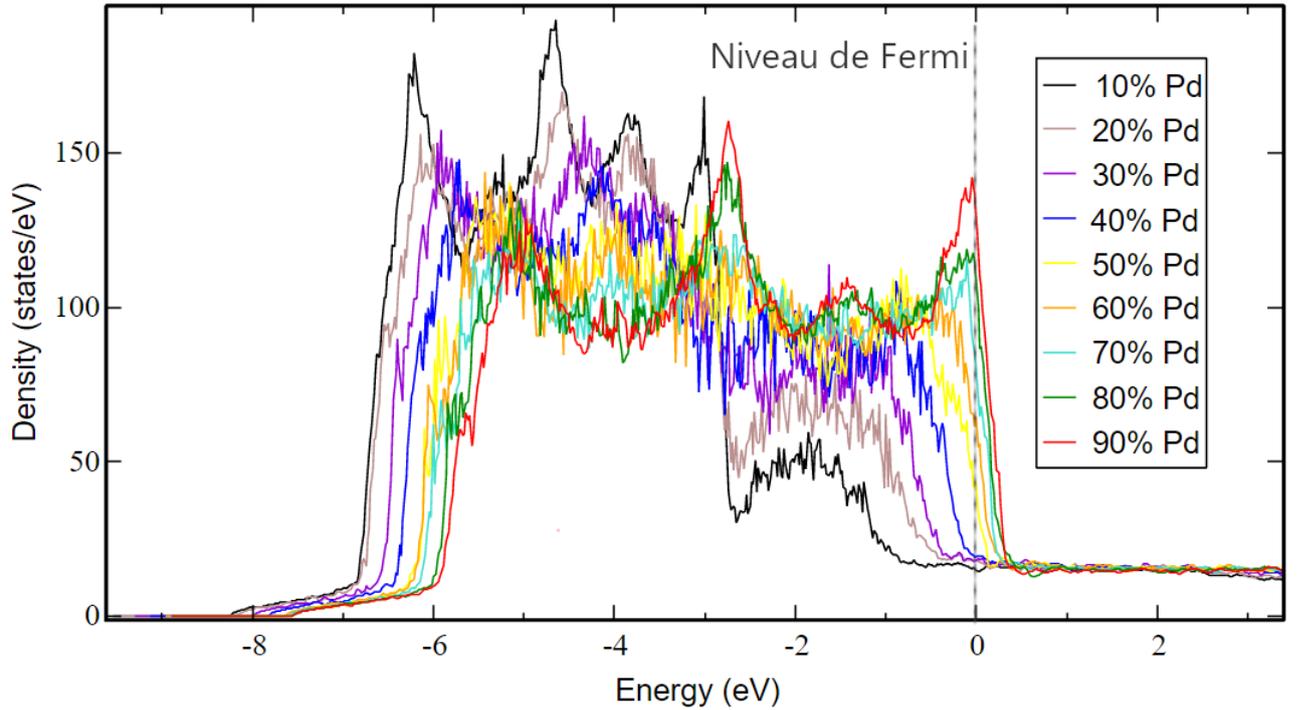


FIGURE 3.28 – Densité d'états de l'alliage $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ en fonction de la teneur en palladium

3.9 Directions futures

3.9.1 Extraction du temps de vie des électrons

Afin d'améliorer les résultats obtenus avec l'approximation du temps de relaxation constant, il est possible de chercher à calculer, pour chaque bande, le temps de vie des électrons du système en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde et de l'utiliser comme temps de relaxation τ_{nk} dans l'expression de la fonction de transport, rappelée-ci dessous (3.8). Cela est cohérent puisque le temps de relaxation est défini de telle sorte que la probabilité pour qu'un porteur de charge subisse une collision pendant un intervalle de temps infinitésimal dt vaut dt/τ_{nk} . La suite du calcul du pouvoir thermoélectrique se fait par le formalisme de Boltzmann comme détaillé dans la section 2.8.1 ; les vitesses de groupe présentes dans la fonction de transport étant notamment extraites à partir de l'interpolation des bandes d'énergies.

$$\sigma(\varepsilon) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \tau_{nk} \mathbf{v}_{nk} \otimes \mathbf{v}_{nk} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{nk}) \quad (3.8)$$

Le temps de vie des électrons peut se calculer, pour un alliage $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$ de composition donnée, en extrayant les largeurs de bande autour du niveau de Fermi à partir de la fonction spectrale obtenue

avec la méthode KKR-CPA, à travers le code FPLO : le temps vie correspond en effet à l'inverse de ces largeurs de bandes.

La figure 3.29 ci-dessous représente par exemple la fonction spectrale de l'alliage de palladium-argent composé à 90% de palladium et 10% d'argent, selon de quelques points de haute symétrie (Γ noté G, X, W, K, L et U).

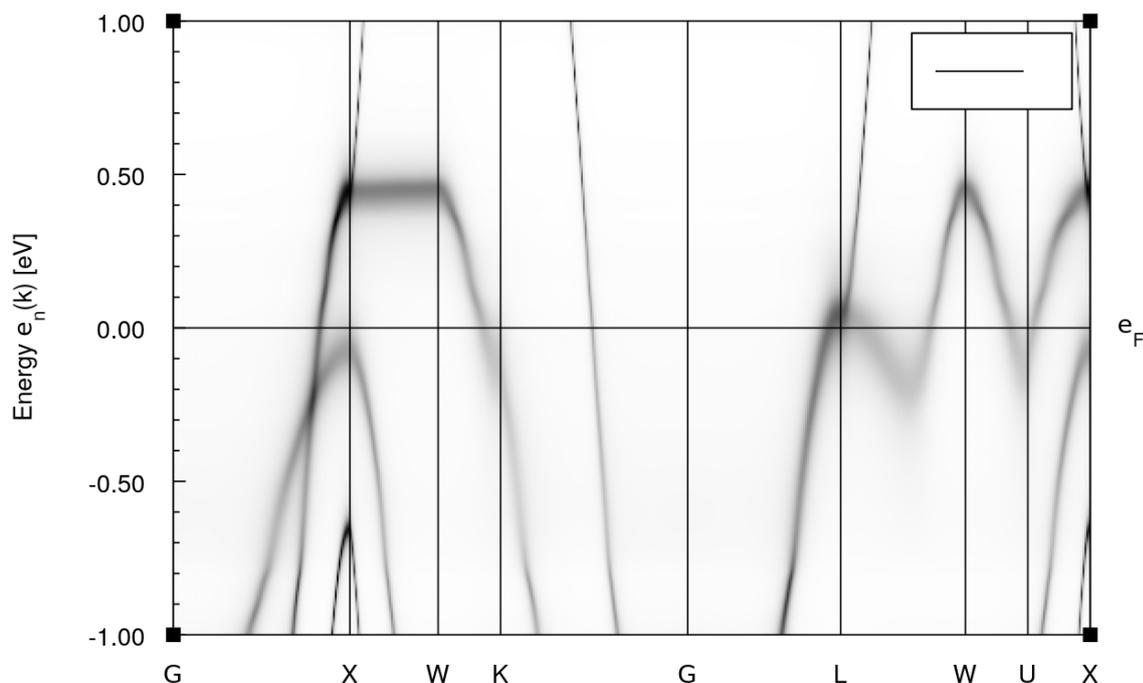


FIGURE 3.29 – Diagramme de bandes (FPLO) de l'alliage $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$

Par une interpolation de cette fonction spectrale il est possible d'extraire les largeurs de bandes à partir du calcul d'une lorentzienne centrée sur la valeur maximale de la fonction spectrale. La valeur de cette largeur de bande, pour chaque bande, dépendra de l'énergie et du vecteur d'onde.

Cependant, les valeurs de la fonction spectrale qui ont le plus de poids sur le pouvoir thermoélectrique sont centrées autour du niveau de Fermi en énergie, en raison du terme $(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon})$ dans la grandeur $\mathcal{L}^{(\alpha)}$, rappelée ci-dessous (3.9), qui lie la fonction de transport $\sigma(\varepsilon)$ aux coefficients phénoménologiques d'Onsager.

$$\mathcal{L}^{(\alpha)} = \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^\alpha \left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial \varepsilon} \right) \sigma(\varepsilon) \quad (3.9)$$

Aussi, il est intéressant, car cela réduit la quantité de données à traiter et donc le temps de calcul, de limiter l'extraction des largeurs de bandes aux valeurs se situant dans un intervalle restreint autour du niveau de Fermi.

Ci-dessous, la figure 3.30 illustre, de façon incomplète, l'extraction qui peut être faite des largeurs de bande dans un intervalle d'une largeur de 0,1 eV autour du niveau de Fermi.

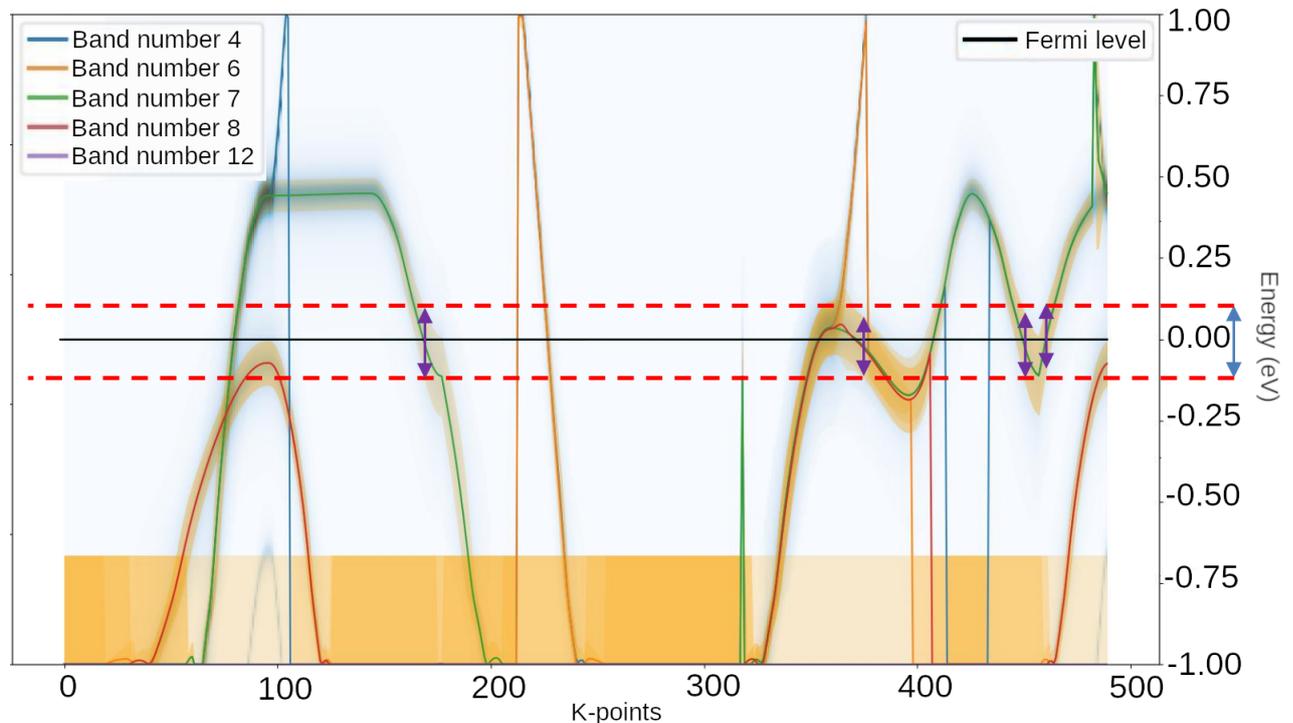


FIGURE 3.30 – Diagramme de bandes (FPLO) de l'alliage $Pd_{0,9}Ag_{0,1}$

Cette figure a été réalisée en interpolant plusieurs bandes de la fonction spectrale calculée par la méthode KKR-CPA (représentée sur la figure 3.29) avec une lorentzienne ; les largeurs de bandes sont indiquées en orange.

Cette illustration de l'extraction des largeurs de bande est néanmoins rigoureusement incorrecte car l'interpolation de la fonction spectrale doit se faire sur toute la zone de Brillouin et non sur quelques points de haute symétrie comme c'est le cas ici. Il y a en effet une perte d'information considérable en restreignant de la sorte l'ensemble des vecteurs d'onde.

Cela étant dit, il apparaît tout de même intéressant de chercher à récupérer, grâce à cette méthode d'extraction des largeurs de bandes basée sur l'approche KKR-CPA, les valeurs du tenseur du temps de relaxation τ_{nk} qui échappent à l'approche de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation constant. Cela permettrait de vérifier l'impact du temps de vie des électrons sur le pouvoir

thermoélectrique et, si cet impact s'avère non négligeable, de prédire avec une plus grande précision ce coefficient de Seebeck dans l'approximation du temps de relaxation.

Les électrons des bandes d ont un temps de vie inférieur à celui des électrons des bandes s et p , l'étude de la fonction spectrale d'un alliage de palladium-argent permet de s'en rendre compte : la structure de bandes avec les caractères orbitaux (3.20) permet en effet de situer les bandes et le diagramme de bandes (3.29) permet de visualiser les temps de vie.

Ainsi, l'approximation du temps de relaxation constant, qui ignore de fait les différentes valeurs qu'il pourrait prendre, aura pour effet de sous-évaluer la valeur du temps de relaxation dans les alliages dont le niveau de Fermi est situé dans une bande d (donc les alliages riches en palladium) par rapport à sa valeur dans les alliages dont le niveau de Fermi est situé dans une bande $s-p$ (donc les alliages riches en argent).

3.9.2 Discussion sur la validité du modèle de Mott

La formule de Ziman 1.37, exprimant le pouvoir thermoélectrique S_{Ziman} en fonction du libre parcours moyen Λ et de l'aire de la surface de Fermi \mathcal{A} , est rappelée ci-après.

$$S_{Ziman} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \left(\left. \frac{\partial \ln \Lambda(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} + \left. \frac{\partial \ln \mathcal{A}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} \right) \quad (3.10)$$

Or le libre parcours moyen s'exprime comme le produit du temps de relaxation τ_{nk} et de la vitesse de groupe v_{nk} :

$$\Lambda(\varepsilon) = \tau_{nk}(\varepsilon) v_{nk}(\varepsilon) \quad (3.11)$$

La formule de Ziman peut donc être réécrite comme suit.

$$S_{Ziman} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\left. \frac{\partial \ln (\tau_{n\mathbf{k}}(\varepsilon) \mathbf{v}_{n\mathbf{k}}(\varepsilon))}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} + \left. \frac{\partial \ln \mathcal{A}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} \right) \quad (3.12)$$

$$= -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\left. \frac{\partial \ln \tau_{n\mathbf{k}}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} + \left. \frac{\partial \ln \mathbf{v}_{n\mathbf{k}}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} + \left. \frac{\partial \ln \mathcal{A}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} \right) \quad (3.13)$$

$$= -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\left. \frac{\partial \ln \tau_{n\mathbf{k}}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} + \left. \frac{\partial \ln (\mathbf{v}_{n\mathbf{k}}(\varepsilon) \mathcal{A}(\varepsilon))}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} \right) \quad (3.14)$$

$$= -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\left. \frac{\partial \ln \tau_{n\mathbf{k}}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} + \left. \frac{\partial \ln \mathbf{G}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} \right) \quad (3.15)$$

La nouvelle grandeur \mathbf{G} s'exprime comme le produit de la vitesse de groupe $\mathbf{v}_{n\mathbf{k}}$ et de l'aire de la surface de Fermi \mathcal{A} :

$$\mathbf{G}(\varepsilon) = \mathbf{v}_{n\mathbf{k}}(\varepsilon) \mathcal{A}(\varepsilon) \quad (3.16)$$

En se plaçant dans l'approximation du temps de relaxation constant, la dérivée logarithmique du temps de relaxation s'annule et la formule 3.15 se simplifie et prend la forme suivante.

$$S_{CRTA} = -\frac{\pi^2}{3e} k_B^2 T \left. \frac{\partial \ln \mathbf{G}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} \quad (3.17)$$

Ainsi, en utilisant les formules 3.15 et 3.17 il est possible d'aboutir à l'expression suivante du temps de relaxation $\tau_{n\mathbf{k}}$ en fonction de S_{Ziman} et S_{CRTA} :

$$\left. \frac{\partial \ln \tau_{n\mathbf{k}}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} = \frac{S_{Ziman} - S_{CRTA}}{A} \quad (3.18)$$

avec $A = -\frac{\pi^2}{3e} k_B^2 T$.

En faisant l'approximation que l'expression de Ziman du pouvoir thermoélectrique est effectivement égale au coefficient de Seebeck accessible par l'expérience, il est possible de mesurer expérimentalement S_{Ziman} . Puis, à partir de calculs *ab initio* et du formalisme de Boltzman il est possible

de calculer numériquement S_{CRTA} . Par conséquent, la dérivée logarithmique du temps de relaxation devient accessible par cette combinaison de méthodes, ce qui permet de vérifier par l'expérience la validité de l'hypothèse du temps de relaxation constant.

Par ailleurs, Mott suppose, dans son modèle appliqué aux métaux de transitions [Mott and Jones, 1936], que l'influence de l'aire de la surface de Fermi sur la fonction de transport $\sigma(\varepsilon)$ est négligeable devant la variation de la densité d'états des bandes d . Cette dernière est de plus proportionnelle à l'inverse du temps de relaxation $\tau_{nk}(\varepsilon)$ puisque Mott considère que la conduction électrique dans les alliages de métaux de transition est réalisée essentiellement par les *transitions s-d* (3.1). Par conséquent, d'après Mott, l'essentiel de l'information concernant le signe et l'allure du pouvoir thermoélectrique des métaux de transition doit être présent dans le temps de relaxation $\tau_{nk}(\varepsilon)$.

Or, les résultats des calculs du pouvoir thermoélectrique des alliages de palladium-argent dans l'approximation du temps de relaxation constant (3.5.2) ont montré que **l'influence de l'aire de la surface de Fermi est loin d'être négligeable**. Ces résultats ont effet permis de prévoir non seulement le signe, mais aussi la forme de la courbe du coefficient de Seebeck de manière qualitative, sans tenir compte de la variation du temps de relaxation.

Conclusion du chapitre

L'étude des phénomènes thermoélectriques dans les métaux de transition est un vieux problème qui garde encore son lot de mystères. Le modèle de Mott développé dès 1935 est encore un modèle de référence et les outils numériques modernes permettent, grâce aux calculs *ab initio*, d'en vérifier la validité.

Si elles présentent encore de nombreux axes d'approfondissements, les méthodes de calcul des coefficients thermoélectriques, par le biais de l'approche de Kubo-Greenwood ou de Boltzmann, présentées dans ce chapitre donnent des résultats intéressants en terme de tendances qualitatives. Si le calcul précis de coefficients est encore hors de portée, ces méthodes peuvent néanmoins être utiles pour comparer les performances thermoélectriques propres de différents alliages.

De plus, les calculs *ab initio* menés dans l'approximation du temps de relaxation constant ont permis de réfuter l'hypothèse de Mott concernant le pouvoir thermoélectrique des métaux de transition et de mettre en évidence le fait que la forme de la surface de Fermi n'est pas négligeable mais, au contraire, permet d'expliquer le signe ainsi que la forme générale de la courbe du coefficient de Seebeck en fonction de la concentration.

Enfin, certaines perspectives présentées dans la dernière section de ce chapitre seraient à poursuivre afin d'améliorer les modèles utilisés dans ces travaux de thèse. Le modèle semi-classique de Boltzmann mériterait ainsi des investigations supplémentaires sur le temps de vie des électrons. Le modèle quantique de Kubo-Greenwood, quant à lui, gagnerait à prendre en compte la contribution des interactions électron-phonon.

Ce chapitre clôture l'étude des coefficients thermoélectriques des alliages de palladium-argent. Le chapitre suivant, le dernier de cette thèse, sera centré sur les alliages de base nickel dans la métallurgie. Il présentera les résultats de la partie appliquée de cette thèse, en détaillant la méthode mise en oeuvre pour tenter de prédire le pouvoir thermoélectrique des alliages de base nickel utilisés dans les thermocouples de type N en fonction de tous leurs constituants, y compris les impuretés.

Références du chapitre

- [Austin and Mott, 1969] Austin, I. and Mott, N. (1969). Polarons in crystalline and non-crystalline materials. *Advances in Physics*, 18(71) :41–102.
- [Butler, 1976] Butler, W. H. (1976). One-dimensional model for transition metals and their alloys. *Phys. Rev. B*, 14 :468–478.
- [Butler and Stocks, 1984] Butler, W. H. and Stocks, G. M. (1984). Calculated electrical conductivity and thermopower of silver-palladium alloys. *Phys. Rev. B*, 29 :4217–4223.
- [Chaikin and Beni, 1976] Chaikin, P. M. and Beni, G. (1976). Thermopower in the correlated hopping regime. *Phys. Rev. B*, 13 :647–651.
- [Coles et al., 1962] Coles, B. R., Taylor, J. C., and Jones, H. (1962). The electrical resistivities of the palladium-silver alloys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 267(1328) :139–145.
- [Dugdale and Guénault, 1966] Dugdale, J. S. and Guénault, A. M. (1966). The low temperature transport properties of the palladium-silver alloy series. *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 13(123) :503–513.
- [Friedel, J., 1958] Friedel, J. (1958). Sur la structure électronique des métaux et alliages de transition et des métaux lourds. *J. Phys. Radium*, 19(6) :573–581.
- [Friedel, J., 1962] Friedel, J. (1962). Concept de niveau lié virtuel. *J. Phys. Radium*, 23(10) :692–700.
- [Guénault, 1974] Guénault, A. (1974). Low-temperature thermoelectric power of palladium-silver alloys. *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 30(3) :641–649.
- [Ho et al., 1993] Ho, C., Bogaard, R., Chi, T., Havill, T., and James, H. (1993). Thermoelectric power of selected metals and binary alloy systems. *Thermochimica Acta*, 218 :29 – 56.
- [Hüfner et al., 1973] Hüfner, S., Wertheim, G. K., and Wernick, J. H. (1973). X-ray photoelectron spectra of the valence bands of some transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 8 :4511–4524.
- [Karakaya, 1988] Karakaya, I., T. W. (1988). The Ag-Pd (Silver-Palladium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 9 :237–243.

- [Madsen and Singh, 2006] Madsen, G. K. and Singh, D. J. (2006). Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1) :67 – 71.
- [Medeiros et al., 2014] Medeiros, P. V. C., Stafström, S., and Björk, J. (2014). Effects of extrinsic and intrinsic perturbations on the electronic structure of graphene : Retaining an effective primitive cell band structure by band unfolding. *Phys. Rev. B*, 89 :041407.
- [Medeiros et al., 2015] Medeiros, P. V. C., Tsirkin, S. S., Stafström, S., and Björk, J. (2015). Unfolding spinor wave functions and expectation values of general operators : Introducing the unfolding-density operator. *Phys. Rev. B*, 91 :041116.
- [Mott and Jones, 1936] Mott, N. and Jones, H. (1936). *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*. The International series of monographs on physics. Clarendon Press.
- [Mott, 1935] Mott, N. F. (1935). A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics. *Proceedings of the Physical Society*, 47(4) :571–588.
- [Mott, 1936] Mott, N. F. (1936). The resistance and thermoelectric properties of the transition metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 156(888) :368–382.
- [Müller and Zunger, 2001] Müller, S. and Zunger, A. (2001). First-principles predictions of yet-unobserved ordered structures in the ag-pd phase diagram. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :165502.
- [Oshita et al., 2009] Oshita, M., Yotsuhashi, S., Adachi, H., and Akai, H. (2009). Seebeck coefficient calculated by kubo-greenwood formula on the basis of density functional theory. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(2) :024708.
- [Peterson and Shastry, 2010] Peterson, M. R. and Shastry, B. S. (2010). Kelvin formula for thermopower. *Phys. Rev. B*, 82 :195105.
- [Pindor et al., 1980] Pindor, A. J., Temmerman, W. M., Gyorffy, B. L., and Stocks, G. M. (1980). On the electronic structure of ag_cpd_{1-c} alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 10(12) :2617–2647.
- [Pinski et al., 1981] Pinski, F. J., Allen, P. B., and Butler, W. H. (1981). Calculated electrical and thermal resistivities of nb and pd. *Phys. Rev. B*, 23 :5080–5096.
- [Savitzky and Golay, 1964] Savitzky, A. and Golay, M. J. E. (1964). Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry*, 36(8) :1627–1639.
- [Stocks and Butler, 1982] Stocks, G. M. and Butler, W. H. (1982). Mass and lifetime enhancement due to disorder on ag_cpd_{1-c} alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 48 :55–58.
- [Swihart et al., 1986] Swihart, J. C., Butler, W. H., Stocks, G. M., Nicholson, D. M., and Ward, R. C. (1986). First-principles calculation of the residual electrical resistivity of random alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :1181–1184.
- [Taylor and Coles, 1956] Taylor, J. C. and Coles, B. R. (1956). Thermoelectric powers in palladium-silver and palladium-rhodium alloys. *Phys. Rev.*, 102 :27–30.

Chapitre 4

Les alliages de base nickel dans la métallurgie

Une application industrielle majeure des alliages thermoélectriques est la conception de thermocouples, un domaine de prédilection pour l'entreprise APERAM qui est à l'origine de cette thèse. Le besoin partagé par cette entreprise a concerné particulièrement les alliages de base nickel, servant à fabriquer des thermocouples de type N utilisés par exemple dans l'aérospatiale le nucléaire et destinés à des utilisations dans des environnements soumis à de hautes températures (plusieurs centaines de degrés celsius).

Cet ultime chapitre est l'occasion de présenter, après une brève introduction sur les thermocouples, la deuxième partie de ces travaux de thèse, qui a vu la mise en place de mesures expérimentales accompagnées de nouvelles modélisations.

4.1 Les thermocouples

Les thermocouples sont des dispositifs thermoélectriques qui permettent de mesurer des températures en convertissant de l'énergie thermique en énergie électrique grâce à l'effet Seebeck. Leurs applications sont généralisées : de l'environnement domestique au monde industriel, en passant par le milieu scientifique, ils équipent des systèmes répondant à des cahiers des charges variés en terme de conditions (température, pression, tenue mécanique, etc...) d'application.

4.1.1 Le fonctionnement des thermocouples

Ces capteurs de température sont d'abord constitués d'une jonction de deux matériaux A et B de pouvoirs thermoélectriques opposés dont les extrémités seront soumises à des températures T_1 et T_2 tel que présenté dans la figure ci-dessous.

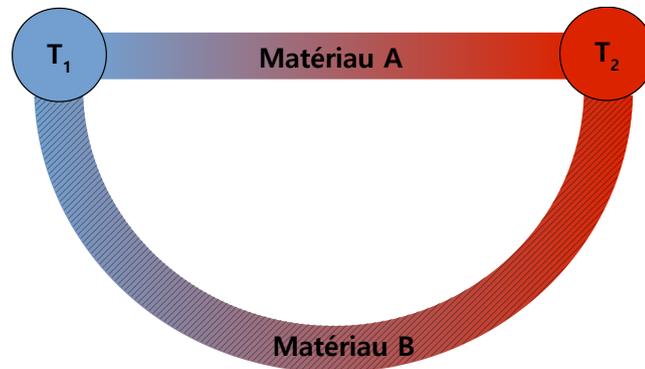


FIGURE 4.1 – Jonctions des matériaux A et B soumises à deux températures T_1 et T_2 différentes

Dans ce circuit fermé, la différence de température ($T_1 - T_2$) aux bornes des matériaux A et B va créer au sein de chaque matériau un flux de chaleur, ce qui provoque une diffusion des porteurs de charge et donc une différence de densité électronique : c'est l'apparition du courant thermoélectrique dû à l'effet Seebeck.

Lorsqu'à présent ce circuit est ouvert comme dans la figure 4.2, une accumulation de charges va avoir lieu aux bornes non reliées du circuit (des charges positives d'un côté et des charges négatives de l'autre) qui sont toutes deux à la même température T_3 intermédiaire comprise entre T_1 et T_2 : cela crée une différence de potentiel à ce niveau mesurable par la tension V sur le schéma.

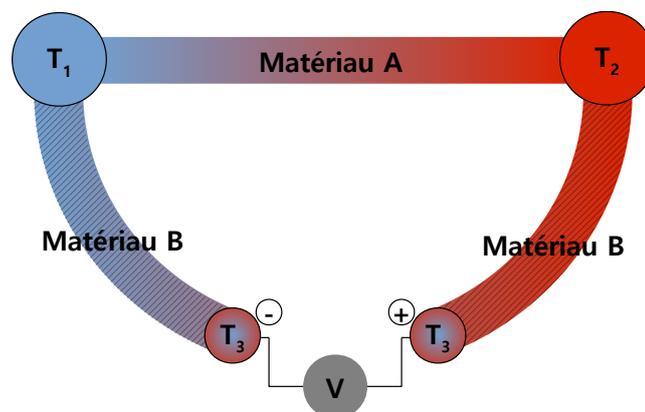


FIGURE 4.2 – Circuit ouvert avec jonction des matériaux A et B soumises à deux températures T_1 et T_2 différentes

Cette tension V étant proportionnelle à la différence de température ($T_1 - T_2$), il devient possible de mesurer la température T_2 avec un tel dispositif en mesurant la tension V , dès lors que la température T_1 est connue, grâce à la formule suivante.

$$V = (S_B - S_A)(T_1 - T_2) \iff T_2 = T_1 + \frac{V}{(S_A - S_B)} \quad (4.1)$$

En modifiant légèrement le montage thermoélectrique de la figure 4.2 on obtient la représentation pratique d'un thermocouple.

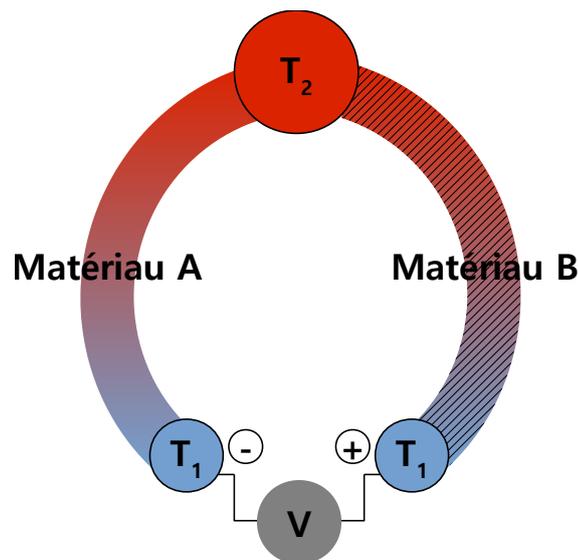


FIGURE 4.3 – Thermocouple constitué des matériaux A et B reliés par des jonctions de température T_1 et T_2

Les deux matériaux A et B ne sont donc joints qu'à une de leurs deux extrémités, laquelle est portée à une température T_2 inconnue. Les deux autres extrémités des matériaux A et B sont reliées à un dispositif de mesure de tension placé dans un milieu de température T_1 .

4.1.2 Les différentes classes de thermocouples

Il existe différentes classes de thermocouples en fonction des matériaux qui les constituent. La tension, ou force électromotrice, mesurée à l'aide du thermocouple varie de façon non-linéaire en fonction de la température mesurée et dépend du pouvoir thermoélectrique de chaque matériau constituant le thermocouple. Ainsi, chaque type de thermocouple sera utilisé dans une certaine plage de température préférentielle.

La figure 4.4 permet de visualiser des différences de variations de force électromotrices (FEM) de quelques classes notables de thermocouples.

- **Les thermocouples de type N** : constitués de deux alliages de base nickel qui sont le NiSi (nickel associé majoritairement au silicium et au magnésium) et le NiCroSi (nickel associé majoritairement au chrome et au silicium). Ces alliages ont été utilisés pour des mesures expérimentales pendant ces travaux de thèses, dont les résultats sont présentés dans le chapitre suivant. La résistance à la corrosion sous haute température de ces thermocouples est par exemple supérieure à celle des thermocouples de type K.
- **Les thermocouples de type K** : constitués de deux alliages de base nickel qui sont le Chromel (nickel associé au chrome) et l'Alumel (nickel associé majoritairement à l'aluminium, au manganèse et au silicium).
- **Les thermocouples de type T** : constitués de cuivre et de Constantan (alliage de cuivre et de nickel).
- **Les thermocouples de type E** : constitués de deux alliages de base nickel qui sont le Chromel et le Constantan. Ces thermocouples possèdent les FEM les plus élevées de cette liste.
- **Les thermocouples de type J** : constitués de fer et de Constantan.
- **Les thermocouples de type B** : constitués de deux alliages de platine-rhodium différents. Ces thermocouples possèdent une moins bonne précision que les autres de cette liste pour des températures inférieures à 600 °C, ce qui se comprend en remarquant la pente de la courbe associée sur la figure 4.4. Plus la pente de la courbe est faible et moins la force électromotrice varie avec la température, ce qui fait en effet diminuer la précision de la mesure.
- **Les thermocouples de type R** : constitué d'un alliage de platine-rhodium (13 % de rhodium) et de platine.
- **Les thermocouples de type S** : constitué d'un alliage de platine-rhodium (10 % de rhodium) et de platine.

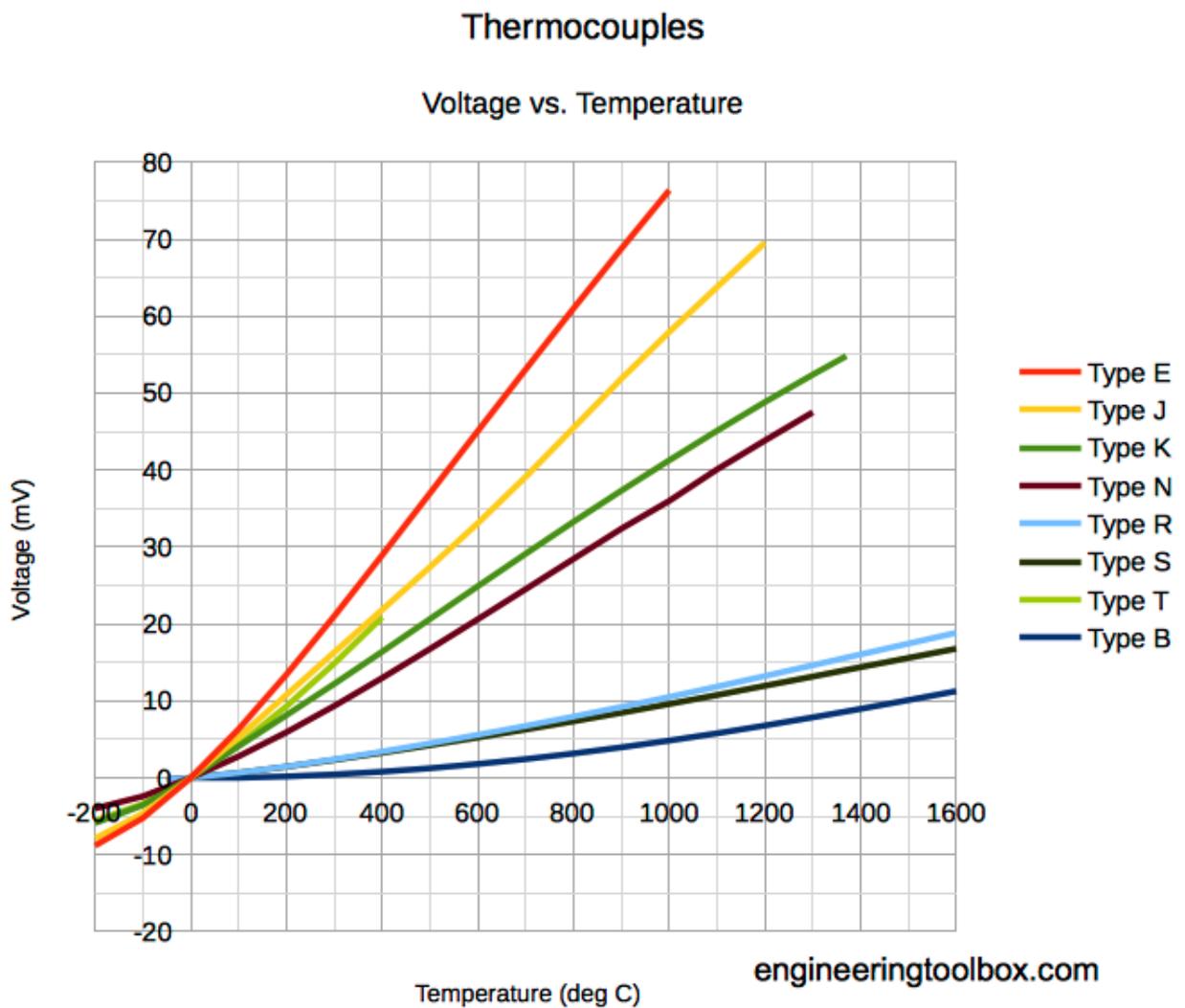


FIGURE 4.4 – Forces électromotrices des thermocouples de type E, J, K, N, R, S, T, B en fonction de la température mesurée [Engineering ToolBox, 2003]

4.2 Prédire le pouvoir thermoélectrique : l'approche de Gorter-Nordheim

En parallèle des calculs *ab initio* présentés dans le chapitre trois de ce manuscrit, des travaux portant sur l'application de la relation de Gorter-Nordheim pour calculer le pouvoir thermoélectrique ont été menés en étroite collaboration avec l'entreprise de métallurgie APERAM.

APERAM a réalisé une série de mesures du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique de plusieurs échantillons d'un même alliage multicomposant particulier, de base nickel-chrome, en

fonction de variations de composition de l'ordre du pourcentage atomique, le procédé de fabrication de ces échantillons restant le même. Ces mesures ont été partiellement reproduites puis complétées sur un instrument présent au CEA-LITEN (la ZEM-3) : cette seconde série de mesure est venue confirmer la justesse des valeurs expérimentales qui ont ensuite été utilisées pour tester la validité du modèle théorique de Gorter-Nordheim.

Ensuite, la relation de Gorter-Nordheim a été appliquée sur ces séries de données en effectuant une régression linéaire pour ajuster les valeurs de résistivité électrique caractéristique et de pouvoir thermoélectrique caractéristiques de chaque élément qui étaient inconnues.

4.2.1 Le dispositif de mesure

L'instrument de mesure des coefficients thermoélectriques (pouvoir thermoélectrique et résistivité électrique) utilisé au CEA-LITEN se présente de la manière suivante (4.5).

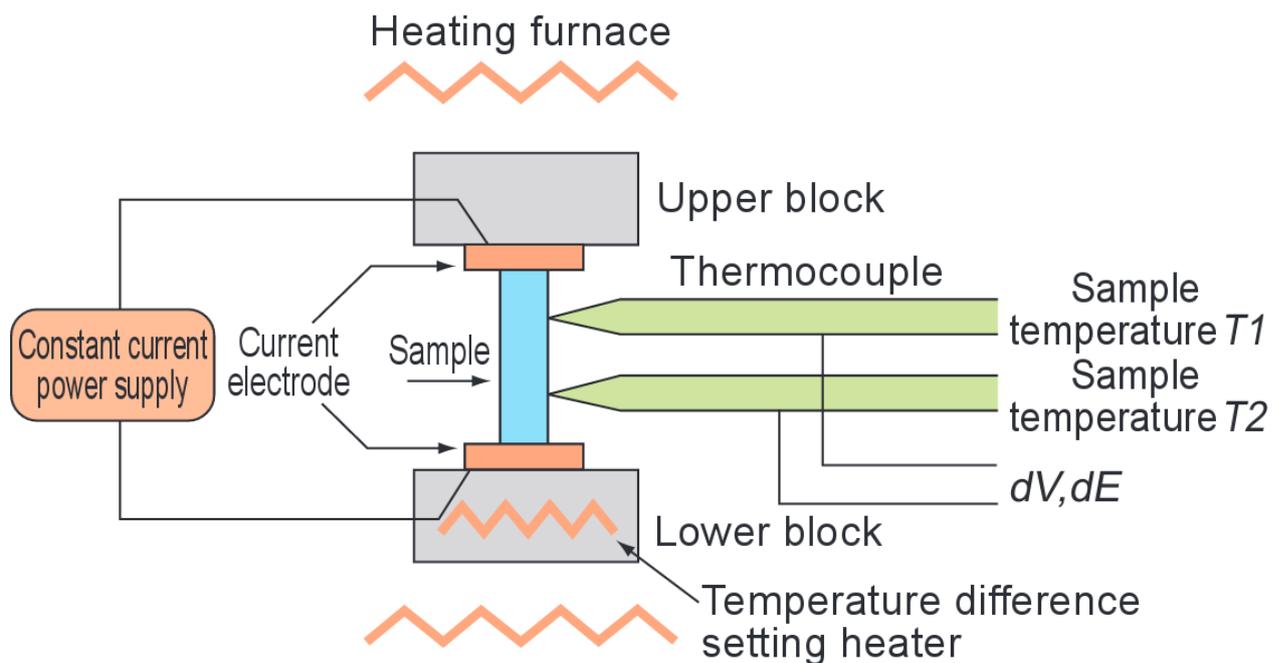


FIGURE 4.5 – Représentation schématique de l'appareil de mesure de coefficients thermoélectriques : la ZEM-3 [Advance Riko, 2020]

L'échantillon dont on cherche à mesurer les coefficients thermoélectriques (*sample*) est positionné entre deux électrodes inférieure et supérieure (*current electrodes*). Pour calculer le coefficient de Seebeck, l'échantillon est chauffé à une certaine température par une source de chaleur située dans le bloc inférieur (*lower block*). Le bloc supérieur qui participe également au maintien de l'échantillon

ne possède pas de source de chaleur, par conséquent il apparaît un gradient de température au sein d'échantillon. Deux thermocouples connectés en partie haute (proche du bloc supérieur) et basse (proche du bloc inférieur) de l'échantillon viennent ensuite mesurer les températures en ces points (respectivement *sample temperature T1* et *sample temperature T2*) ainsi que la différence de potentiel (ou force électromotrice) qui apparaît entre eux (dE) du fait de l'effet thermoélectrique. Le coefficient de Seebeck est alors calculé en prenant le rapport de cette différence de potentiel dE sur la différence de température $T1 - T2$.

Pour mesurer la résistivité électrique, les deux électrodes inférieure et supérieure sont connectées à une source de courant électrique constant (*constant current power supply*) qui provoque une nouvelle différence de potentiel aux bornes de l'échantillon : la différence entre cette nouvelle différence de potentiel et la force électromotrice thermoélectrique dE est notée dV . La résistivité électrique de l'échantillon est alors calculée avec la méthode des 4 pointes en prenant le rapport de la différence de potentiel dV sur l'intensité du courant constant qui traverse l'échantillon.

Ce dispositif correspond en fait au schéma de la figure 4.2 dans lequel le matériau A correspond à l'échantillon (*sample*), le matériau B correspond aux électrodes (*current electrodes*) et les températures T_1 et T_2 correspondent respectivement aux températures du bloc supérieur (sans source de chaleur) et du bloc inférieur (avec une source de chaleur). Les thermocouples qui viennent mesurer les températures sur l'échantillon (*sample temperature T1* et *sample temperature T2*) correspondent, eux, au schéma 4.3.

4.2.2 Application de la relation de Gorter-Nordheim

La relation de Gorter-Nordheim dérivée dans le chapitre un de ce manuscrit (1.53) est rappelée ci-dessous,

$$S = \frac{1}{\rho} \left(\rho_0 s_0 + \sum_i c_i r_i s_i \right) \quad (4.2)$$

avec ρ la résistivité totale de l'échantillon, ρ_0 la résistivité électrique idéale du solvant métallique pur, s_0 le pouvoir thermoélectrique caractéristique du solvant métallique pur, c_i la concentration de l'élément i , r_i la résistivité électrique caractéristique de l'élément i et s_i le pouvoir thermoélectrique caractéristique de l'impureté i .

Les données expérimentales d'APERAM, confirmées par de nouvelles mesures effectuées au CEA-LITEN pendant cette thèse, ne donnent pas directement les valeurs caractéristiques de coefficient

Seebeck ou de résistivité électrique. Il y a cependant suffisamment d'information dans ces données pour déduire ces valeurs caractéristiques grâce à des calculs matriciels.

Calcul des résistivités électriques caractéristiques

Les données expérimentales rassemblent les mesures effectuées sur 34 échantillons, chacun composé de 10 éléments différents. La résistivité électrique totale ρ d'un de ces échantillons s'exprime comme suit.

$$\rho = \sum_i c_i r_i \quad (4.3)$$

L'ensemble des données expérimentales permet donc de définir un vecteur $\vec{\rho}$ de 34 lignes rassemblant les résistivités totales des 34 échantillons, un vecteur \vec{r} de 10 lignes rassemblant les résistivités électriques caractéristiques des 10 éléments ainsi qu'une matrice \mathbf{X} de 34 lignes et 10 colonnes rassemblant toutes les concentrations des 10 éléments des 34 échantillons. On peut donc réécrire la formule 4.3 sous la forme matricielle suivante.

$$\vec{\rho} = \mathbf{X} \cdot \vec{r} \quad (4.4)$$

Dans cette formule 4.4 la seule inconnue est le vecteur \vec{r} . Si la matrice \mathbf{X} avait été carrée, il aurait suffi de l'inverser et d'en faire le produit avec le vecteur $\vec{\rho}$ pour en déduire la valeur du vecteur \vec{r} . Ici, le système est surdéterminé car il y a plus d'échantillons que d'éléments composant chaque échantillon et donc plus d'équations que d'inconnues.

Si la matrice \mathbf{X} n'est donc pas inversible, il est quand même possible de calculer la matrice *pseudo-inverse* de Moore-Penrose \mathbf{X}^+ [Penrose, 1955], de 10 lignes et 34 colonnes, qui vérifiera l'égalité suivante :

$$\mathbf{X}^+ \cdot \mathbf{X} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{X}^+ = \mathbf{I} \quad (4.5)$$

où \mathbf{I} est la matrice identité.

La matrice pseudo-inverse de Moore-Penrose correspond à une généralisation du concept de matrice inverse. Elle permet de trouver une solution à un système surdéterminé $\{A\}$, de la forme $\mathbf{A} \cdot \vec{x} = \vec{b}$, pour lequel on souhaite tenir compte de toutes les équations de manière équitable. La résolution s'effectue en utilisant la méthode des moindres carrés pour minimiser l'expression $\|\mathbf{A} \cdot \vec{x} - \vec{b}\|$. Cette méthode associe alors le système surdéterminé $\{A\}$ à un système déterminé $\{B\}$ dont la solution correspond à une *pseudo-solution* du système $\{A\}$.

Ainsi, on trouve la solution suivante à l'équation 4.4.

$$\vec{r} = \mathbf{X}^+ \cdot \vec{\rho} \quad (4.6)$$

Calcul des pouvoir thermoélectriques caractéristiques

Dans l'équation 4.2, la seule inconnue qui reste maintenant est la valeur des coefficients s_i , les pouvoirs thermoélectriques caractéristiques de chaque élément composant les échantillons. Cette équation peut aussi s'exprimer sous forme matricielle si l'on prend en compte toutes les données expérimentales, ce qui donne :

$$\vec{S} = \mathbf{M} \cdot \vec{s} \quad (4.7)$$

où \vec{S} est un vecteur de 34 lignes rassemblant les pouvoirs thermoélectriques des 34 échantillons, \vec{s} est un vecteur de 10 lignes rassemblant les pouvoirs thermoélectriques caractéristiques des 10 éléments et \mathbf{M} une matrice de 34 lignes et 10 colonnes rassemblant les concentrations des 10 éléments des 34 échantillons multipliées par les résistivités caractéristiques de chaque élément et divisées par les résistivités totales de chaque échantillon. Tous les termes $M_{i,j}$ de la matrice \mathbf{M} ont donc la forme suivante :

$$M_{i,j} = \frac{x_{i,j} r_i}{\rho_j} \quad (4.8)$$

où les termes $x_{i,j}$ sont les termes de la matrice \mathbf{X} des concentrations en chacun des 10 éléments pour chacun des 34 échantillons.

Ainsi, pour trouver la valeur de l'inconnue \vec{s} on applique à nouveau la méthode de la matrice pseudo-inverse, ce qui donne :

$$\vec{s} = \mathbf{M}^+ \cdot \vec{S} \quad (4.9)$$

où \mathbf{M}^+ est la matrice pseudo-inverse de la matrice \mathbf{M} .

Calcul du coefficient Seebeck

Maintenant que les valeurs caractéristiques de pouvoir thermoélectrique et de résistivité électrique sont connues, il est possible de calculer une valeur théorique du coefficient Seebeck d'un échantillon à partir des concentrations en chacun de ses éléments, avec la relation de Gorter-Nordheim (4.2).

Les valeurs expérimentales de résistivité électrique qui ont été utilisées sont celles mesurées à 300 K (la température ambiante) : les résultats obtenus ne sont donc seulement valables qu'à 300 K, sauf si l'approximation de la résistivité électrique constante en fonction de la température est appliquée.

Dans la figure suivante, sont présentées les valeurs calculées avec la relation de Gorter-Nordheim du coefficient Seebeck à 300 K des 34 échantillons d'APERAM, par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement.

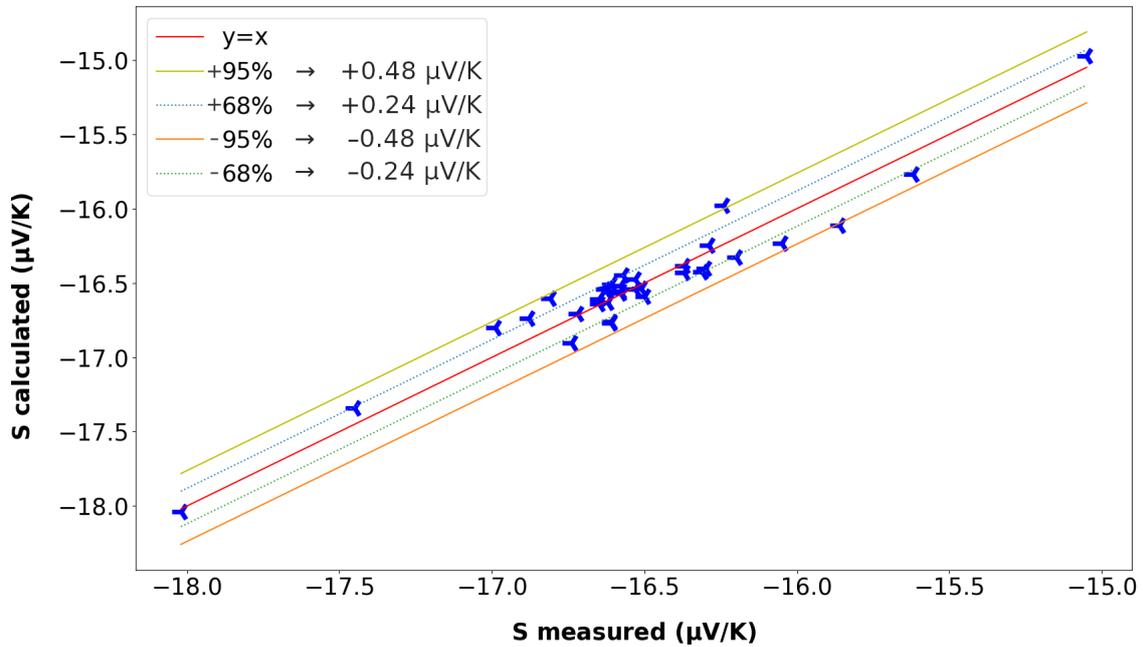


FIGURE 4.6 – Coefficient de Seebeck calculé avec la loi de Gorter-Nordheim par rapport au coefficient de Seebeck mesuré, à 300 K

Cette figure 4.6 permet d'apprécier la validité du modèle de Gorter-Nordheim. Considérant que cette distribution de donnée suit une loi normale, sur ce même graphe sont tracés les intervalles de confiance dans lesquels on retrouve 68 % et 95 % de la population. On y lit que le coefficient de Seebeck calculé se situe à $\pm 0,24 \mu\text{V/K}$ de la valeur mesurée dans 95 % des cas et à $\pm 0,23 \mu\text{V/K}$ de la valeur mesurée dans 68 % des cas.

A partir de ce modèle de Gorter-Nordheim, il est possible de mettre en évidence les éléments les plus influents sur la variation du pouvoir thermoélectrique de l'alliage. Ainsi, sur le graphe suivant sont tracées les variations de chaque élément de l'alliage nécessaires pour faire augmenter le pouvoir thermoélectrique total d'une valeur arbitraire de 10 %.

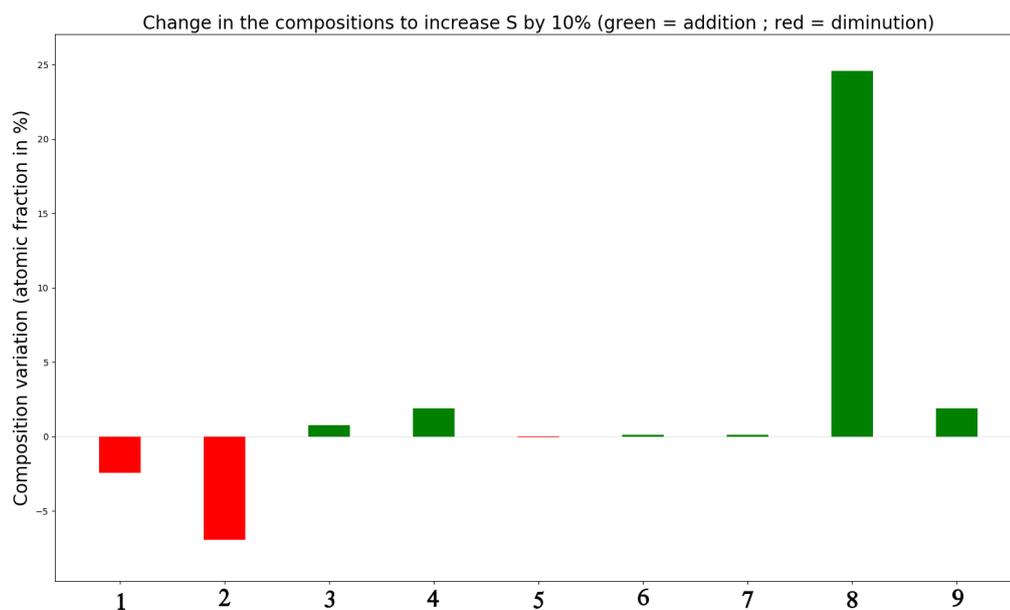


FIGURE 4.7 – Variations de compositions pour augmenter le coefficient de Seebeck de 10 %

Les noms réels des éléments entrant dans la composition des échantillons étant cachés pour des raisons de confidentialité industrielle, il sont remplacés par des chiffres allant de 1 à 9. Le dixième élément est le nickel et constitue, avec le chrome, la base de tous les alliages pris en échantillon : on considère donc que sa concentration ne varie pas.

La figure 4.7 montre que certains éléments influent beaucoup plus sur la variation du pouvoir thermoélectrique de l'échantillon que d'autres. Ce genre d'information peut s'avérer très intéressante pour des industriels qui cherchent à mieux contrôler le coefficient Seebeck de leurs alliages multi-composants.

4.2.3 Axes d'amélioration de la méthode de Gorter-Nordheim

Dans les 34 échantillons considérés, les éléments 5 et 6 (4.7) varient jusqu'à 500 fois moins que les autres, ce qui a pour effet d'augmenter considérablement le risque d'erreur sur le calcul de leur résistivité électrique caractéristique et leur pouvoir thermoélectrique caractéristique. On peut raisonnablement envisager de refaire une nouvelle série de mesure en les faisant varier davantage pour obtenir un résultat plus robuste.

De plus, la dépendance en température de la résistivité électrique est importante au-delà de 20 K comme on peut le voir sur la figure 4.8 ci-dessous. Sa prise en compte permettrait d'améliorer le modèle et ses prédictions sur des plages étendues de température : des mesures de résistivité électrique en fonction de la température ont été commencées pendant cette thèse dans ce but mais

n'ont pas pu être terminées par manque de temps. C'est là une direction à poursuivre pour améliorer ce modèle de Gorter-Nordheim.

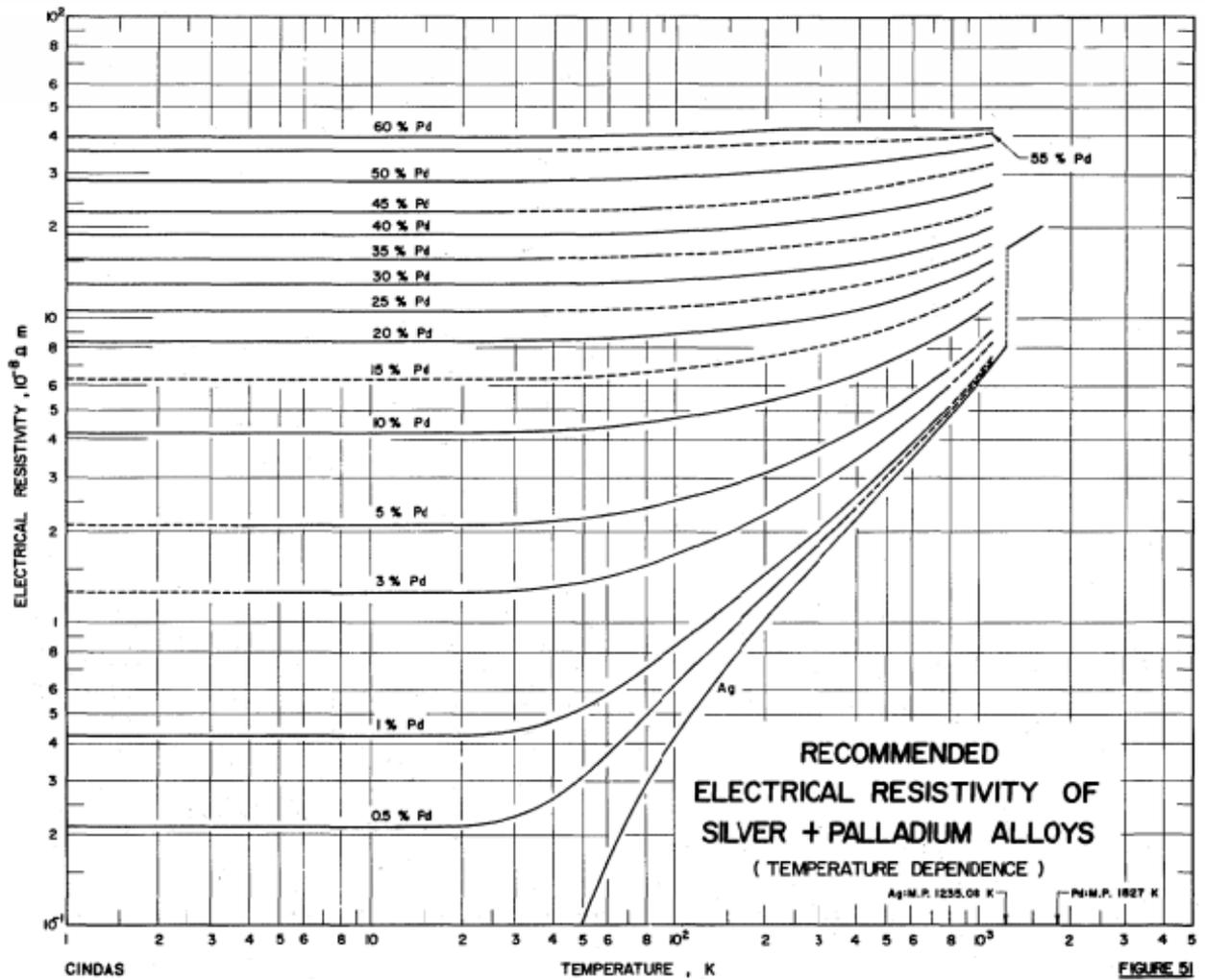


FIGURE 4.8 – Variations de la résistivité électrique des alliages de palladium-argent en fonction de la température [Ho et al., 1983]

Conclusion du chapitre

La connaissance du coefficient Seebeck des alliages utilisés pour fabriquer les thermocouples est donc nécessaire pour calculer les températures recherchées en fonction des force électromotrices mesurées par les thermocouples. Cependant, la production industrielle de ces alliages ne peut pas garantir une pureté parfaite de ces derniers. Les éléments d'impuretés présents dans les alliages des thermocouples modifient alors les courbes de force électromotrices idéales telles que celles de la figure 4.4. Cette imprécision, si elle n'est pas contrôlée, peut nuire à la bonne conformité des thermocouples produits vis-à-vis des normes en vigueur, ce qui devient un problème industriel non négligeable.

Il apparaît donc nécessaire de connaître le coefficient Seebeck de ces alliages industriels qui contiennent des impuretés. Il apparaît aussi stratégique de comprendre l'évolution de ce coefficient Seebeck en fonction de l'évolution de la composition de ces alliages, en tenant compte des impuretés. La production industrielle des alliages introduit en effet des impuretés dans des quantités qui sont amenées à varier de façon parfois incontrôlée.

Pour calculer le pouvoir thermoélectriques des alliages métalliques multicomposants, la méthode de Gorter-Nordheim présente des résultats intéressants, mettant en avant les influences différentes de certains éléments sur la variation du pouvoir thermoélectrique des alliages multicomposants. Néanmoins cette méthode demande du temps pour effectuer les mesures expérimentales nécessaires pour extraire les résistivités électriques et pouvoirs thermoélectriques caractéristiques de la formule de Gorter-Nordheim.

Elle est encore perfectible, notamment en faisant davantage varier la concentration de certains éléments, en augmentant le nombre d'échantillons mesurés ou en prenant en compte la variation de la résistivité électrique avec la température. Cependant, cette méthode de Gorter-Nordheimelle promet de bonnes prédictions sur les tendances induites par les modifications de composition des solutions solides étudiées, même si elle ne permet pas de comprendre les mécanismes physiques qui influent directement sur les variations du pouvoir thermoélectrique.

Références du chapitre

- [Advance Riko, 2020] Advance Riko (2020). ZEM-3 series. <http://www.ulvac.com/userfiles/files/Components/Thermal-Analysis-and-Coating/Thermoelectric-Testers/ZEM-3.pdf>. Accessed : 2020-10-05.
- [Engineering ToolBox, 2003] Engineering ToolBox (2003). Thermocouples . https://www.engineeringtoolbox.com/thermocouples-d_496.html. Accessed : 2020-09-27.
- [Ho et al., 1983] Ho, C. Y., Ackerman, M. W., Wu, K. Y., Havill, T. N., Bogaard, R. H., Matula, R. A., Oh, S. G., and James, H. M. (1983). Electrical resistivity of ten selected binary alloy systems. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(2) :183–322.
- [Penrose, 1955] Penrose, R. (1955). A generalized inverse for matrices. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 51(3) :406–413.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est articulé autour d'un problème vaste de la physique du solide. Émanant d'un besoin industriel avéré, la question principale qui a guidé ces recherches a été de comprendre les raisons physiques de l'évolution du pouvoir thermoélectrique d'un alliage métallique multicomposant en fonction de sa composition chimique.

Pour avancer dans cette problématique il a été nécessaire de fixer un cadre restreint à ces travaux, lequel s'est axé autour de deux pôles. Le premier a consisté à mener une étude basée sur des calculs *ab initio* sur l'alliage de palladium-argent, un alliage de métaux de transition particulièrement bien décrit dans la littérature. Le second a consisté à se servir de mesures expérimentales pour approcher directement les coefficients thermoélectriques des alliages multicomposants et leur comportement en fonction des variations de compositions. Ces deux pôles se distinguent par deux approches théoriques fondamentalement différentes mais se complètent pour faire avancer la problématique générale.

D'un côté, la description d'un alliage binaire (Pd_xAg_{1-x}) à partir des *premiers principes* a permis, grâce aux calculs numériques, de mettre en évidence une grandeur directement liée à l'évolution du coefficient de Seebeck : l'aire de la surface de Fermi. Cette dernière est négligée dans le modèle de référence qui est celui de Mott appliqué aux métaux de transitions : cette théorie, établie dès 1935 sans pouvoir recourir aux outils informatiques dont nous disposons aujourd'hui, expliquait en effet les variations du pouvoir thermoélectrique essentiellement avec les *transitions s-d*.

Parmi tous les modèles étudiés pour tenter de prédire le pouvoir thermoélectrique, celui de Kubo-Greenwood s'est avéré être le plus prometteur et laisse présager de meilleures prédictions futures à condition d'avoir accès à de plus grandes puissances de calcul ou d'étoffer le modèle en prenant en compte les interactions électron-phonon négligées jusqu'ici. Néanmoins, la limitation de cette approche *ab initio* se situe dans le traitement des impuretés : ces éléments présents en quantité infime dans les alliages multicomposants d'APERAM ont des concentrations de plusieurs ordres de grandeurs inférieures à celles utilisées dans les différents modèles *ab initio*.

De l'autre côté, la description approchée des alliages multicomposants avec le modèle de Gorter-Nordheim, couplée à des mesures expérimentales réalisées sur ces mêmes alliages, a permis de

mettre au point une méthode pour isoler la contribution de chaque élément de l'alliage sur le pouvoir thermoélectrique. Aussi petite soit-elle, la concentration de chaque impureté de l'alliage est prise en compte dans un tel modèle.

Ces résultats permettent déjà à APERAM, acteur industriel collaborateur de cette thèse, de répondre partiellement à son besoin initial : la connaissance des composants les plus influents sur le coefficient de Seebeck au sein d'un alliage permet d'améliorer le contrôle de ce coefficient pendant les procédés de production industrielle. Cette méthode voit aussi deux pistes d'amélioration qui lui permettront d'améliorer sa précision : faire davantage varier les éléments de composition des alliages pendant les mesures diminuerait l'erreur statistique et prendre en compte la dépendance réelle en température de la résistivité électrique diminuerait la grossièreté de l'approximation. Néanmoins, la limitation de cette approche se situe dans le recours obligatoire aux mesures expérimentales qui nécessitent du temps pour être conduites mais aussi de la matière et de l'énergie pour fabriquer chaque échantillon. Ce dernier point laisse entrevoir une troisième piste d'amélioration : celle de recourir aux calculs *ab initio* pour générer les coefficients thermoélectriques caractéristiques de chaque élément dont a besoin la relation de Gorter-Nordheim pour calculer le coefficient de Seebeck d'un alliage.

A partir de tous ces résultats et ces perspectives de poursuite des travaux, le cadre initial dans lequel ont été conduites ces recherches peut être revu, voire élargi, et de nouvelles directions se dessinent autour de la vaste problématique de la prédiction des coefficients thermoélectriques dans les alliages métalliques multicomposants.